COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DE 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-QUINZIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOÛT 1972

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1972

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de l'ordre à grande distance dans un alliage* Ni_3Fe. Note (*) de Mme **Yvonne Calvayrac** et M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mesure du paramètre d'ordre à grande distance, S, d'un alliage Ni_3Fe, d'après l'ensemble des raies de surstructure, a conduit à une valeur de S égale à 0,86. Une très forte anomalie sur la raie (100) a été détectée.

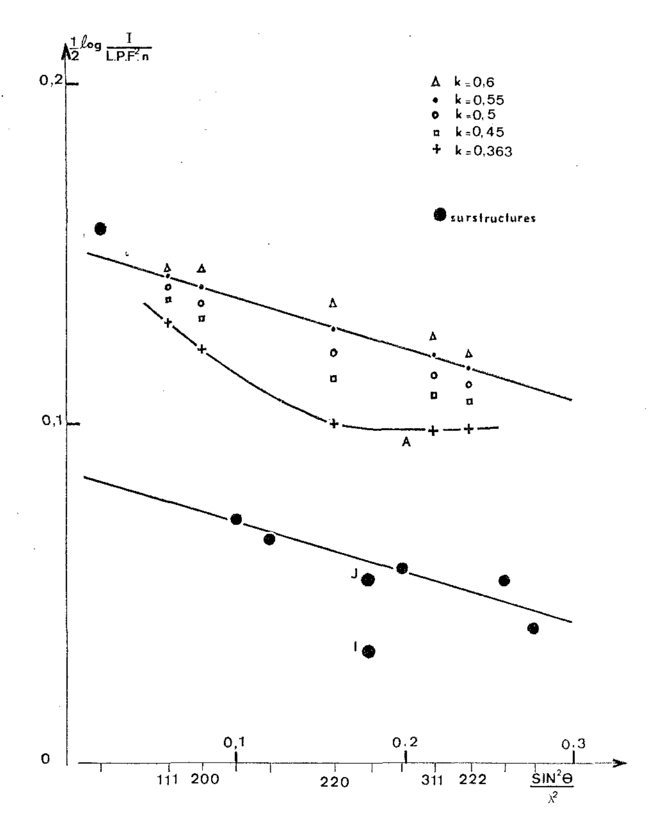
Au cours d'une étude détaillée de la structure d'alliages Ni_3Fe et de leurs propriétés mécaniques ([1]) nous avons mesuré les intensités X des raies fondamentales et de surstructure d'un alliage préparé par décomposition sous hydrogène d'un oxalate mixte de nickel et de fer ([2]). La taille des grains obtenus après recuit de l'alliage 1 h à 680°C est sensiblement inférieure à 1 μm. La mesure des intensités est faite à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un monochromateur arrière en fluorure de lithium. La longueur d'onde est λ_{K_α} du cobalt.

La figure montre la variation du logarithme de l'intensité corrigée des facteurs de Lorentz, polarisation, multiplicité et du carré du facteur de structure, en fonction de $\sin^2\theta/\lambda^2$. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de Doyle et Turner ([3]) et les corrections de dispersion anormale sont celles de Cooper ([4]). Le facteur de polarisation a été mis sous la forme $(1 + k\cos^2 2\theta)/(1 + k)$. La valeur de k égale à 0,55 donne une variation linéaire (en $\sin^2\theta/\lambda^2$) et la pente est la même que celle obtenue sans monochromateur. Cette valeur de k est plus proche de celle relative au cristal parfait (0,60) que de celle du cristal mosaïque (0,36), comme c'est la règle habituelle pour LiF ([5]). La bonne linéarité de log (I) en fonction de $\sin^2\theta/\lambda^2$ montre qu'il n'y a ni extinction ni texture particulière de l'échantillon pouvant modifier les intensités.

La difficulté des mesures tient surtout à la faiblesse des intensités de surstructure. Ces dernières sont mesurées grâce à un dispositif d'exploration pas à pas et l'erreur statistique ne dépasse pas 3 %. Il nous faut souligner que l'alliage à petits cristaux reste légèrement oxydable, ce qui ne nous a pas permis de donner une valeur précise de l'intensité (110) que nous n'avons pas pu séparer d'une très faible raie d'un oxyde (Ni, Fe) O. Enfin, la mesure de la raie (300) est perturbée par l'influence des pieds des raies (220) et (311), beaucoup plus intenses, qui l'encadrent. Nous avons évalué à 10 % environ l'erreur systématique par défaut qui en

résulte, ce qui ramène après correction le point représentatif de I en J.

La différence des ordonnées à l'origine des droites représentatives des raies fondamentales et de surstructure est égale au logarithme de S, ce qui donne ici S = 0,86 pour un traitement thermique de 11 semaines à 497°C puis de 3 semaines à 450°C.



Variations des intensités corrigées des réflexions X d'un alliage Ni_3Fe en poudre en fonction de $\sin^2\theta/\lambda^2$. Les valeurs obtenues pour diverses valeurs de la constante k du facteur de polarisation sont données depuis le cristal mosaïque $k = 0,36$ jusqu'au cristal parfait $k = 0,60$.

La mesure de S dépend de la connaissance précise de $\Delta f'$ et $\Delta f''$, corrections de dispersion anormale. Si les mesures effectuées avec d'autres longueurs d'onde sont assez précises nous pourrons tester par comparaison la validité de ces corrections.

Remarquons, d'autre part, sur la figure que la raie (100) est beaucoup trop intense pour que l'écart à la variation linéaire des intensités soit explicable par une erreur de mesure. Cet écart ne peut en définitive résulter que d'anomalies aux faibles angles sur les facteurs de diffusion

du fer et du nickel dont on effectue la mesure différentielle. Ces anomalies peuvent être dues : soit au fait que nous ayons pris les facteurs de structure de l'atome libre avec des configurations $3\,d^6\,4\,s^2$ pour le fer et $3\,d^8\,4\,s^2$ pour le nickel, ce qui n'est sûrement pas valable pour l'alliage, soit à une anisotropie du facteur de structure qui modifierait sensiblement la raie (100), soit enfin à un faible transfert d'électrons du fer vers le nickel (0,3 électron de plus sur le nickel semblerait suffisant).

Cette mesure de S est à notre connaissance la première à faire intervenir un ensemble diversifié de raies de surstructure. Elle a conduit à un résultat d'une précision assez bonne. Elle a aussi montré que les vibrations des deux sous-réseaux étaient à peu près les mêmes puisque les deux droites de la figure sont pratiquement parallèles. Ce résultat est somme toute raisonnable étant données les masses très voisines du fer et du nickel.

Enfin dans ce cas apparemment défavorable nous faisons une mesure différentielle très sensible des facteurs de structure qui doivent permettre de tester les corrections de dispersion anormale ainsi que les valeurs aux faibles angles des facteurs de diffusion inaccessibles par les déterminations sur poudres de métaux purs.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) Y. Calvayrac, *Thèse*, Paris, 1972.
(2) J.-L. Dorémieux, E. Pichon, P. Dugleux et G. Cizeron, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 940.
(3) P. A. Doyle et P. S. Turner, *Acta Cryst.*, A, 24, 1968, p. 390.
(4) M. J. Cooper, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 1067.
(5) L. D. Jennings, *Acta Cryst.*, A, 24, 1968, p. 472.

Laboratoire de Chimie appliquée,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 221,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique de la déshydratation de l'hexahydrate de nitrate de nickel.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffredic**, **Claude Carel** et **Dominique Weigel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Des mesures calorimétriques de la chaleur de dissolution dans l'eau de l'hexahydrate et du tétrahydrate de nitrate de nickel à 25°C conduisent à l'enthalpie de déshydratation de l'hexahydrate en tétrahydrate. La valeur de 26 330 cal ainsi calculée est en accord avec celle qui résulte de la mesure des pressions de vapeur d'eau en équilibre avec les deux sels, soit 27 814 cal. Le terme entropique vaut 70,7 cal/K.

1. Préparation de l'hexahydrate et du tétrahydrate de nitrate de nickel. — L'hexahydrate de nitrate de nickel est un produit « Merck » de pureté garantie. Cependant il contient un excès d'eau par rapport à la composition stœchiométrique. Comme l'a déjà mentionné l'un de nous [1], ce sel est déliquescent ou efflorescent suivant les conditions atmosphériques. Lorsque la pression de vapeur d'eau ambiante est de l'ordre de 2 à 3 Torr à 20°C, il perd en moyenne 0,055 mole d'eau pour atteindre la composition stœchiométrique, ce qui est confirmé lors de la préparation des hydrates inférieurs. Aussi nous-sommes nous astreints à le manipuler dans les conditions atmosphériques correspondantes.

Le tétrahydrate de nitrate de nickel a été préparé en plaçant l'hexahydrate dans un dessiccateur rempli de chlorure de calcium à la température ambiante. Nous avons toujours observé une perte de masse correspondant au départ, soit de 2,055 moles d'eau en moyenne, soit de 2 moles d'eau exactement suivant que l'on utilise comme produit de départ, soit l'hexahydrate commercial, soit l'hexahydrate stœchiométrique. Le tétrahydrate de nitrate de nickel est assez déliquescent. Il doit être manipulé à l'abri de l'humidité atmosphérique.

2. Mesures calorimétriques des chaleurs de dissolution dans l'eau. — La mesure de la chaleur de dissolution dans l'eau des deux sels précédents a été réalisée à l'aide d'un microcalorimètre Tian-Calvet à la température de 25°C. Le montage expérimental est d'un type classique très souvent utilisé en calorimétrie de solution [2]. Le sel est enfermé dans une ampoule de verre scellée qui se trouve à proximité d'une pointe effilée fixée au fond de la cellule calorimétrique. Un faible mouvement vertical de la tige supportant l'ampoule permet de briser cette dernière, ce qui provoque la mise en solution du sel. L'homogénéisation de la solution est réalisée durant les tout premiers instants de la réaction par des mouvements verticaux et alternatifs de cette tige sur laquelle est fixée un petit disque métallique.

La figure 1 représente les variations de la chaleur intégrale de dissolution de l'hexahydrate (courbe A) et du tétrahydrate (courbe B) en fonction du rapport du nombre de moles n_1 d'eau au nombre de moles n_2 de sel dissous. La réaction de dissolution de ces deux sels est endothermique. On peut remarquer que pour une valeur de n_1/n_2 voisine de 400 la chaleur intégrale de dissolution passe par un maximum de 7 600 cal/mole pour l'hexahydrate et de 2 235 cal/mole pour le tétrahydrate.

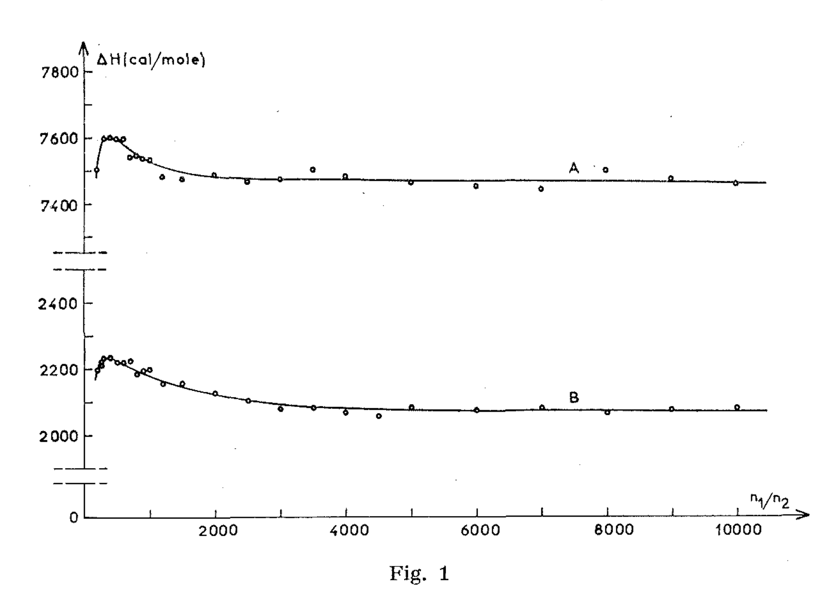


Fig. 1

L'extrapolation de ces deux courbes pour les valeurs infinies de n_1/n_2 donne la chaleur intégrale de dissolution à dilution infinie. Elle vaut $\Delta H_6^0 = 7\,465$ cal/mole pour l'hexahydrate et $\Delta H_4^0 = 2\,070$ cal/mole pour le tétrahydrate.

3. Enthalpie de déshydratation de l'hexahydrate de nitrate de nickel. — Nous avons déduit des résultats précédents l'enthalpie standard ΔH_{6-4} de la réaction suivante :

$$\text{(1)} \qquad Ni(NO_3)_2,\ 6\,H_2O_{(c)} \rightarrow Ni(NO_3)_2,\ 4\,H_2O_{(c)} + 2\,H_2O_{(g)}.$$

Considérant que la dissolution de l'hexahydrate ou du tétrahydrate dans l'eau à dilution infinie conduit au même état final, connaissant les chaleurs intégrales de dissolution à dilution infinie de ces deux sels et l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau qui est égale à 10 519 cal/mole, nous obtenons

$$\text{(2)} \qquad \Delta H_{6-4} = 21038 + \Delta H_6^0 - \Delta H_4^0.$$

Le calcul donne finalement pour ΔH_{6-4} la valeur de 26 330 cal/mole.

4. ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DE L'ÉQUILIBRE DES HYDRATES AVEC LA VAPEUR D'EAU. — Nous avons étudié la déshydratation du sel $Ni(NO_3)_2, 6 H_2O$ du point de vue de la constante d'équilibre de la réaction chimique (1). Un exposé critique de la méthode utilisée a été fait par P. Vallet dans un ouvrage récent ([3]). La thermogravimétrie vraie est utilisée ici comme indicateur de changement de phase lors de l'apparition des premières traces de tétrahydrate.

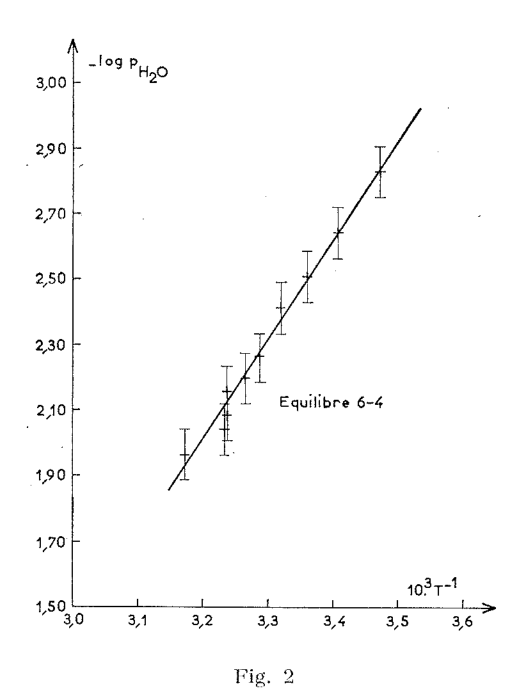


Fig. 2

Le dispositif de mesure est semblable à celui qui a été mis au point par N. Gérard ([4]). Les échantillons pulvérulents d'hexahydrate sont placés initialement sous vide primaire dans l'enceinte de la thermobalance à une température inférieure de 15° à la température présumée du seuil de la déshydratation. Une pression de vapeur d'eau est imposée au-dessus de l'échantillon par mise en communication de l'enceinte avec un ballon contenant une solution d'acide sulfurique maintenue à température constante. L'échantillon est soumis à un chauffage à la vitesse constante de 5°/h. Une balance électronique B 60 de « Setaram » permet de repérer en continu la masse de l'échantillon. Celle-ci et la température de l'enceinte sont enregistrées simultanément. La pression de vapeur d'eau qui dépend du titre de la solution d'acide et de sa température est calculée d'après des Tables ([5]).

Dans ces conditions, nous avons admis que la tension de vapeur de déshydratation du sel étudié est égale à la pression de vapeur d'eau imposée, à la température de l'enceinte, au seuil de cette déshydratation. La figure 2 rassemble les résultats obtenus dans les coordonnées logarithme décimal de la pression de vapeur d'eau en atmosphère, inverse de la température absolue en kelvins.

La méthode des moindres carrés permet de déterminer l'équation de régression

(3) $$\log p_{H_2O} = -3\,039{,}2\ T^{-1} + 7{,}7226$$

avec un coefficient de corrélation linéaire entre $\log p_{H_2O}$ et T^{-1} qui est de 0,9935. L'intervalle de confiance avec lequel cette équation permet de calculer $\log p_{H_2O}$ est $\pm$ 0,078. Les grandeurs thermodynamiques correspondant au départ de deux moles d'eau sous forme gazeuse selon l'équation chimique (1) s'en déduisent,

$$\Delta H_{6-4} = 27\,814 \pm 2\,601 \text{ cal/mole} \quad \text{et} \quad \Delta S_{6-4} = 70{,}67 \pm 8{,}58 \text{ cal/(K.mole)}.$$

Les intervalles de confiance sont déterminés au seuil de probabilité usuel de 5 %. La valeur du terme enthalpique obtenue ici concorde avec celle qui a été déterminée par calorimétrie (*cf.* § 3), ce qui valide l'évaluation du terme ΔS_{6-4} et permet l'évaluation de la variation d'enthalpie libre de référence.

(*) Séance du 19 juin 1972.

(1) D. WEIGEL, *Thèse*, Paris, 1960, nº d'ordre 4352, nº de série 3480.
(2) Y. CLAIRE, H. TACHOIRE et M. LAFFITTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1967, p. 1613.
(3) P. VALLET, *Thermogravimétrie*, Gauthier Villars, Paris, 1972, p. 118 et 280.
(4) N. GÉRARD, *Thèse*, Dijon, 1967, nº d'ordre 103.
(5) M. BOLL, *Mémento du chimiste*, I, Dunod, Paris, 1949.

Laboratoire de Cristallochimie,
anciennement Chimie générale A,
U. E. R. « S. P. M. »,
35000 *Rennes,*
Ille-et-Vilaine
et
École Centrale
des Arts et Manufactures,
Institut de Recherches physiques,
92290 *Châtenay-Malabry,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Coefficient de diffusion d'alcanes normaux dans un zéolite synthétique.* Note (*) de MM. **André Laurent** et **Lucien Bonnetain**, présentée par M. Maurice Letort.

Les coefficients de diffusion d'alcanes normaux (pentane, hexane, heptane, octane, decane) dans un zéolite synthétique du type 5 A ont été déterminés lors de la sorption au contact de phase liquide ou gazeuse.

La sorption par un corps solide de structure zéolitique implique la diffusion des molécules dans des canaux qui ont des diamètres d'un ordre de grandeur moléculaire. Ce phénomène peut être lent et régler la vitesse globale de sorption. C'est pourquoi il nous est apparu intéressant de déterminer le coefficient de diffusion D_p dans le réseau zéolitique d'un tamis moléculaire synthétique du type 5 A (« Linde »).

Des expériences ont été réalisées dans lesquelles l'échantillon de tamis moléculaire (sous forme de granules) préalablement dégazé à 400°C était mis au contact d'alcanes normaux purs gazeux ou liquide.

La sorption au contact d'un gaz a été suivie par la mesure de l'augmentation de masse d'une quantité donnée de tamis moléculaire soit de façon continue à l'aide d'une thermobalance (type « Ugine-Eyraud ») soit de façon discontinue par pesée périodique d'une ampoule contenant l'échantillon. Dans ces expériences, la pression de vapeur de la substance sorbable était saturante; la température maintenue constante à 25°C par un bain a pu s'élever de quelques degrés au niveau de l'échantillon par suite du dégagement de chaleur ce qui ne modifie pas toutefois de façon notable le coefficient de diffusion.

La sorption au contact d'un liquide a été déterminée par la mesure de la variation de poids apparente d'un échantillon immergé. Pour déceler si le dégagement de bulles d'air lors de la sorption perturbe les mesures, dans certaines expériences l'échantillon a été préalablement dégazé et remis sous une pression atmosphérique d'air sec. La vitesse de sorption est sensiblement la même avec ou sans dégagement de bulles d'air.

Quelques résultats expérimentaux obtenus dans ces diverses expériences sont portés sur la figure ci-jointe. Il est important de noter que, dans le cas de l'octane, l'évolution du taux de saturation y en fonction du temps t est le même au contact d'une phase liquide ou gazeuse. Cette remarque constitue un argument de poids pour conclure que dans ces conditions la vitesse globale de sorption est déterminée par la diffusion de molécules dans le réseau zéolitique.

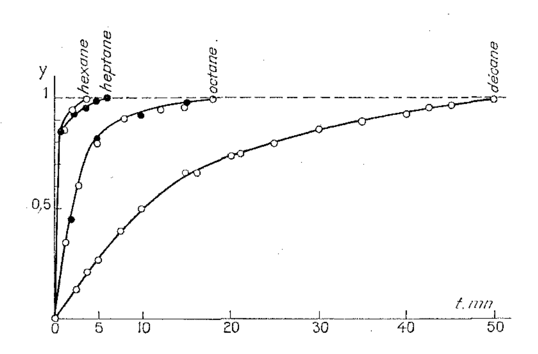
L'évaluation du coefficient de diffusion D_p des alcanes dans le réseau zéolitique a été effectuée en utilisant la formule proposée par Vermeulen ([1]) pour la loi cinétique de diffusion dans une particule homogène sphérique de diamètre d_p.

(1) $$\frac{dy}{dt} = 4\pi^2 \frac{D_p}{d_p^2} \frac{1-y^2}{2y}$$

ou sous forme intégrée :

(2) $$\text{Log}_e (1 - y^2) = 4\pi^2 \frac{D_p}{d_p^2} t.$$

L'expression (2) représente convenablement nos résultats expérimentaux jusqu'à un taux de saturation y de 95 %.



Évolution du taux de saturation
en n-alcanes purs sorbés à température ambiante en fonction du temps.

○ liquide pur; ● vapeur pure.

Pour le calcul effectif de D_p, il est nécessaire de connaître le diamètre des cristallites zéolitiques qui sont agglomérées pour former les granules [l'agglomération des cristallites au moyen de liant n'a aucun effet sur les propriétés cinétiques d'adsorption ([2])]. Compte tenu des déterminations faites sur des échantillons de même provenance ([3]), nous avons adopté la valeur moyenne de $d_p = 1{,}8\ \mu$.

Le tableau suivant rassemble les valeurs de coefficients de diffusion D_p ainsi déterminées.

TABLEAU

Alcanes normaux	Coefficient de diffusion D_p ($cm^2.s^{-1}$) à 25°C	Alcanes normaux	Coefficient de diffusion D_p ($cm^2.s^{-1}$) à 25°C
Pentane	$20 \cdot 10^{-12}$	Octane	$2{,}5 \cdot 10^{-12}$
Hexane	7,5 »	Décane	0,6 »
Heptane	6 »		

Étant donné l'influence de la distribution des tailles des cristallites [3], les valeurs précitées comportent une incertitude que l'on peut estimer à 50 % par rapport à la valeur réelle. En outre, il s'agit de coefficients moyens valables lors de contact de tamis moléculaires avec des liquides purs ou des vapeurs saturantes sans tenir compte de l'influence de la variation des concentrations dans le tamis [4]. Toutefois, ces coefficients ayant été mesurés dans des conditions expérimentales identiques, leurs valeurs relatives sont significatives et on constate une décroissance en fonction de la longueur de la chaîne d'alcane. Les valeurs publiées dans la littérature dans cette série de substances chimiques sont, compte tenu des erreurs, en accord avec nos résultats par exemple $D_p = 7{,}7.10^{-11}$ cm^2 s^{-1} pour le butane à 0°C [3] et $D_p = 2.10^{-12}$ cm^2. s^{-1} pour l'hexane à 25°C [5]. Dans des expériences indépendantes de celles-ci [7], il a été possible d'évaluer le coefficient de diffusion du propène $D_p = 2{,}5.10^{-12}$ cm^2.s^{-1}, valeur qui est bien du même ordre de grandeur que celles observées dans ce travail.

Les valeurs des coefficients de diffusion dans le réseau zéolitique sont nettement plus faibles (six à sept puissances de 10) que les coefficients de diffusion en phase liquide. Néanmoins au contact d'une solution liquide, cette diffusion ne semble pas être le seul phénomène limitant la vitesse de sorption [6].

Dans une série ultérieure d'expériences, nous avons essayé de déterminer la vitesse de diffusion mutuelle de deux alcanes dans le réseau zéolitique. Pratiquement cette diffusion est si lente qu'au bout de plusieurs jours aucun état stationnaire n'est atteint. Précisons d'ailleurs que la sorption d'un alcane est notablement ralentie par la présence de traces de substances polaires (eau, acétone, etc.).

En conclusion, les coefficients de diffusion zéolitique déterminés dans ce travail montrent une décroissance avec la longueur de la chaîne d'alcanes normaux, mais comportent, en valeur absolue, une imprécision notable; toutefois, les ordres de grandeur sont suffisants pour la discussion des lois cinétiques globales observées expérimentalement.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) Th. Vermeulen, *Advances in Chemical Engineering*, 2, Academic Press, New York, 1958, p. 148-210.
(2) D. M. Ruthven et K. F. Loughlin, *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1971, p. 1145-1154.
(3) D. M. Ruthven et K. F. Loughlin, *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1971, p. 577-584.
(4) D. M. Ruthven et K. F. Loughlin, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1971, p. 1661-1671.
(5) P. V. Roberts et R. York, *I. E. C. Process Design and Development*, 6, 1967, p. 516.
(6) A. Laurent et L. Bonnetain, *Chim. et Ind. Génie chimique*, 104, 1971, p. 114-122.
(7) P. Ozil, J. L. Ginoux et L. Bonnetain, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 752-755.

E. N. S. d'Électrochimie
et d'Électrométallurgie,
Laboratoire de Chimie minérale,
Domaine Universitaire,
38400 *Saint-Martin-d'Hères,*
Isère.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'inexistence de l'anion I_n^- dans les solutions iodo-iodurées soumises à l'électrolyse.* Note (*) de M. **Clément Courty**, présentée par M. Louis Néel.

Les discussions qui ont eu lieu, concernant l'anion I_n^- que l'on croît présent dans les solutions aqueuses d'iode, en présence d'iodure de potassium en quantité suffisante, ont été nombreuses.

Pourtant l'électrolyse indique pour I_n^-, $n = 1$.

Une formule simple $n - 1 = (G - M)/P$ (G, gain anodique en iode; M, iode déplacé par le nombre de Coulombs utilisés; P, perte cathodique en iode) permet de déterminer *n*.

Ces résultats, en ce qui concerne l'état le plus simple des corps dissous, confirment ceux récents, obtenus par l'auteur concernant S_2 et Se_2 dans CS_2.

L'électrolyse d'une solution d'iode dans l'eau en présence d'iodure de potassium en quantité suffisante, se comporte très exactement comme celle d'une solution d'iodure dans l'eau, en présence d'iode. On recueille le métalloïde à l'anode en accord avec les lois de Faraday, mais à la cathode, au lieu d'avoir un dégagement d'hydrogène, on a un passage d'iode neutre à l'état d'anion, donc une perte en iode neutre égale en valeur absolue au gain anodique.

Ce résultat expérimental obtenu déjà en 1912 par Washburn et Bates [1] leur a permis de réaliser un Coulomètre à iode d'une très grande précision. Ces auteurs, qui admettaient l'existence d'un mélange d'anions I^- et I_3^-, ont démontré à leur insu, que les anions I_3^- n'existaient pas.

Leurs expériences, avec des courants de l'ordre de 40 mA, duraient de 15 à 65 h. Une quantité de chaleur appréciable devrait apparaître; mais au-dessus de + 30°C, selon Tinkler [[2], [3]], les deux raies d'absorption dans le visible attribuées à l'ion I_3^- disparaissent. On pouvait donc penser qu'il y avait eu destruction de I_3^-.

C'est pourquoi j'ai entrepris les mêmes expériences, à l'abri de toute élévation de température à + 25°C.

En effet le courant utilisé de 20 mA fourni par un ampérostat, donc stable, n'a passé dans mes solutions que durant 1000 s mesurées au compteur électronique et l'élévation de température n'a jamais atteint 1°C.

Il importait donc de mesurer la quantité d'iode libéré durant ces 1000 s à l'anode. Sept expériences m'ont donné en moyenne 26,468 mg d'iode alors qu'au coulomètre j'en aurais recueilli 26,321. Une erreur de l'ordre de 0,5 % qui serait grave dans un coulomètre est ici parfaitement explicable puisque j'ai déterminé mes quantités d'iode par dosage volumétrique au thiosulfate de sodium et que mon appareillage ne pouvait pas me donner mieux. En effet j'ai opéré avec l'appareil de Nernst et Lœb [4] utilisé pour les mesures des nombres de transport. Le liquide anodique qui occupait très exactement 29,792 cm^3 a été soumis à un dosage avant électrolyse, puis après.

Cet iode ionisé qui se décharge à l'anode est à la fois celui qui était déjà près de cette anode, disons A, et celui qui est arrivé en cours d'électrolyse, disons B. Le calcul montre que $A + B = 26,321$ mg avec les 20 c utilisés quels que soient les ions I^- ou I_3^- ou plus généralement I_n^-.

En effet un ion I_n^- qui ne devrait pas être dosable chimiquement l'est tout de même en raison du fait qu'il est un mélange de $I_{(n-1)}$ et de I^- et c'est $I_{(n-1)}$ que l'on dose.

Une fois déchargé on continue de doser I_{n-1}, mais, en plus I^-; de là résulte l'augmentation de teneur en iode indépendante de la composition de l'ion .

Le problème est tout autre avec les anions qui arrivent à l'anode. S'ils sont sous la forme I^-, ils donnent I. Mais s'ils sont sous la forme I_n^-, ils apportent en se déchargeant 3 I au lieu de I seulement.

Si, alors, les anions sont sous la forme I_n^- on n'a plus $A + B = 26,321$ mais $A + n\,B = G$, G, gain en iode qui est supérieur à 26,321. C'est pourquoi, le coulomètre de Washburn et Bates vérifie l'inexistence des ions complexes I_n^- sans que l'échauffement soit mis en cause. Mais ces deux équations permettent de déterminer n.

En effet prenons 10 cm³ de solution, après électrolyse, autour de la cathode (notre cathode est une spirale de platine de trois spires dont le cylindre circonscrit à 1 cm de génératrice et 0,5 cm de diamètre). En dosant l'iode dans ce volume entourant la cathode, aussitôt que le courant est coupé, nous avons la perte en iode subie par la région cathodique. Soit P cette perte. Elle est égale à B, la part d'anions arrivés sur l'anode.

Les mesures de G et de P permettent de déterminer n. On a en effet $(G - 26,321)/P = n - 1$ ou plus généralement $(G - M)/P = n - 1$, M étant la masse d'iode anodique calculée d'après le nombre de Coulombs utilisés.

Solutions	I (g/l)	KI (g/l)	P (mg)	G (mg)	$n - 1$	n
1..........	12,7	18	14,746	23,200	—0,211	0,789
2..........	12,7	18	14,746	29,683	+0,228	1,228
3..........	12,7	18	11,785	24,70	—0,137	0,863
4..........	8,773	33,864	20,967	23,965	—0,112	0,888
5..........	8,9194	33,864	18,345	30,494	+0,227	1,227
6..........	8,7	33,864	8,735	28,318	+0,228	1,228
7..........	11,931	20,2843	10,622	24,916	—0,150	0,850

Il est évident que si mon appareillage et mes mesures avaient été plus précis, j'aurais toujours trouvé $G = 26,321$, ce qui aurait donné $n - 1 = 0$ soit $n = 1$.

Mais les erreurs systématiques inhérentes aus dosages volumétriques qui, malgré cela m'ont donné G (moyen) = 26,458 et n (moyen) = 1,010, peuvent être réduites par des dosages pondéraux. De toute manière si on

arrondit les valeurs de P et G du tableau, les trois décimales après la virgule n'étant valables que pour 26,321, on trouve le même *n* (moyen).

J'ai alors préparé KI_3 à l'état solide en respectant les proportions de I_2 et KI et la constante d'équilibre que l'on a coutume de considérer. Mis en solution et électrolysé il m'a donné en deux expériences un dépôt anodique d'iode entièrement cristallisé, de 26,319 et 26,323 mg en parfait accord avec 26,321.

Dans les trois premières mesures du tableau j'ai eu aussi en partie des dépôts cristallins d'iode, les solutions étant presque saturées.

Ces résultats montrant que l'iode dissous est sous la forme la plus simple se raccordent à mes deux précédents travaux concernant le soufre et le sélénium [(5), (6)], qui dans le sulfure de carbone sont sous la forme la plus simple S_2 et Se_2.

Les trois premières solutions, identiques, donnent un nombre de transport moyen déterminé par P/26,321 de l'anion qui vaut 0,5227 soit $t_{K^+} = 0,4773$ alors que pour des concentrations identiques en sel, KI donnerait $t_{K^+} = 0,4885$ (7). La perturbation de t_{K^+} par la présence d'iode dépasse 2 %.

On pourrait avoir quelques doutes sur la validité des mesures faites sur 10 cm^3 de liquide cathodique. Ce serait remettre totalement en question les nombres de transport par la méthode de Hittorf bien classique Les vitesses des ions de quelques microns par seconde la justifient.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) Washburn et Bates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 34, 1912, p. 1341.
(2) Tinkler, *J. Chem. Soc. London*, 91, 1907, p. 996.
(3) Tinkler, *J. Chem. Soc. London*, 93, 1908, p. 1611.
(4) Nernst et Loeb, *Z. physik. Chem.*, 28, 1889, p. 439.
(5) C. Courty, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 193.
(6) C. Courty, *Comptes rendus*, 273, série B, 1971, p. 1082.
(7) Parsons, *Handbook of Electrochemical Constants*, Butterworths Scient. Publ., London-New York, 1959, p. 86.

Chaire de Chimie physique
de l'Université Claude Bernard,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Un modèle mathématique des flammes froides du propane.* Note (*) de MM. **François Baronnet**, **Michael Peter Halstead**, **Andrew Prothero** et **Colin Peter Quinn**, présentée par M. Maurice Letort.

En supposant que l'agent de branchement dégénéré est formé non pas à partir du propane lui-même, mais à partir d'un produit intermédiaire de l'oxydation, il a été possible de construire un modèle mathématique, qui décrit qualitativement, de façon satisfaisante, les caractéristiques des flammes froides du propane.

Avec la plupart des alcanes, la première période d'induction et les délais entre flammes froides successives sont du même ordre de grandeur. Notre expérience acquise avec un modèle mathématique des flammes froides de l'acétaldéhyde ([1]) suggère qu'un tel comportement peut être obtenu lorsque l'agent de branchement dégénéré est un produit *primaire* de la réaction d'oxydation.

En revanche, le propane a un comportement très différent; la première période d'induction est *beaucoup plus longue* que les intervalles entre flammes froides successives ([2]). Un tel comportement ne peut pas être interprété par un modèle analogue à celui de l'acétaldéhyde. Pour cette raison, nous avons tenté d'en rendre compte en construisant un modèle de l'oxydation du propane, dans lequel l'agent de branchement dégénéré est un produit *secondaire* formé à partir d'un produit primaire relativement stable. Le produit primaire choisi dans ce modèle est l'acétaldéhyde et l'agent de branchement dégénéré l'acide peracétique.

Notre modèle de l'oxydation du propane est essentiellement un développement du modèle de l'oxydation de l'acétaldéhyde ([1]), auquel nous avons ajouté les réactions

(1) $OH^{\cdot} + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7^{\cdot} + H_2O,$

(2) $HO_2^{\cdot} + C_3H_8 \rightarrow C_3H_7^{\cdot} + H_2O_2,$

(3) $C_3H_7^{\cdot} + O_2 \rightarrow$ produits $+ OH^{\cdot}$ (ou $HO_2^{\cdot}$),

(4) $H_2O_2 + M \rightarrow 2\,OH^{\cdot} + M,$

(5) $2\,C_3H_7^{\cdot} \rightarrow$ rupture.

On suppose que l'acétaldéhyde est un des produits de la réaction (3). Le modèle a été étudié en intégrant, dans des conditions initiales déterminées, la série d'équations différentielles décrivant les bilans de masse et d'énergie. L'équation de conservation de l'énergie est de la même forme que celle employée dans le modèle de l'acétaldéhyde ([1]) et nous avons utilisé, sans les modifier, les paramètres cinétiques et les autres grandeurs propres au modèle de l'acétaldéhyde. Les constantes de vitesse supplémentaires suivantes, exprimées en $mole^{-1}.cm^3.s^{-1}$, ont été incorporées au modèle du propane :

$$\log k_3 = 10,3 - \frac{440}{T}; \qquad \log k_4 = 17,1 - \frac{9\,900}{T}; \qquad \log k_5 = 13,3.$$

La figure 1 montre une simulation de flammes froides multiples pour un mélange de propane (66,7 %) et d'oxygène (33,3 %). Cette simulation représente de façon satisfaisante le comportement caractéristique des flammes froides du propane, bien que la première période d'induction (qui est essentiellement déterminée par la vitesse de formation de l'acétaldéhyde à partir du propane) soit quelque peu trop courte.

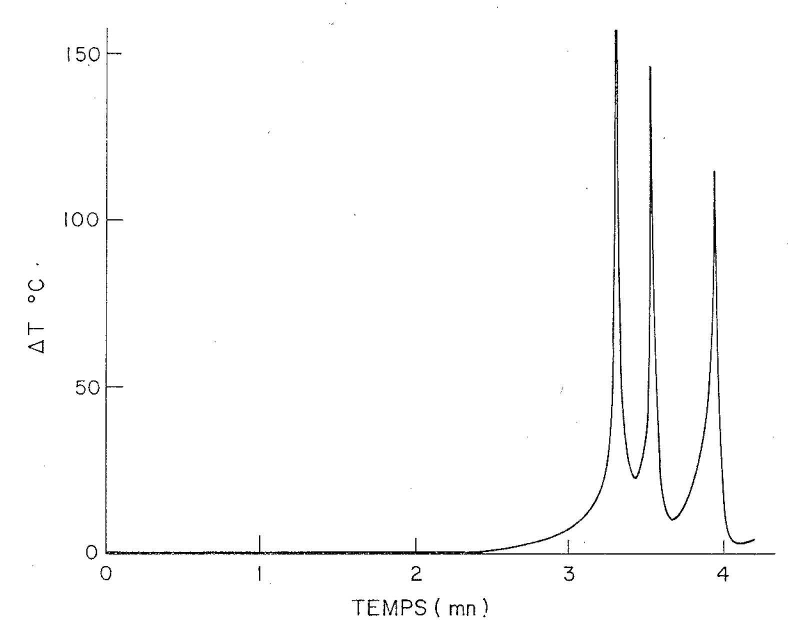


Fig. 1. — Variation de l'excès de la température moyenne de la phase gazeuse par rapport à la température du thermostat, ΔT, pour une simulation donnant trois flammes froides. Température initiale : 530 K ; pression initiale : 510 Torr ; C_3H_8 : 66,7 % ; O_2 : 33,3 %.

La figure 2 montre un diagramme paramétrique obtenu en intégrant le modèle dans un large domaine de pressions et de températures initiales. Bien que déplacé vers des températures trop basses d'environ 55°C, la forme et la disposition des limites, ainsi que la multiplicité, sont en accord satisfaisant avec des résultats expérimentaux obtenus dans des conditions voisines [(2), (3)]. Le modèle simule aussi de façon satisfaisante l'inflammation de deuxième stade et le coefficient négatif de température de l'oxydation lente.

Nous n'avons pas tenté d'ajuster notre modèle à des résultats expérimentaux publiés, parce que les conditions expérimentales (en particulier la forme et les dimensions du réacteur) n'ont pas toujours été complètement décrites. Néanmoins, l'expérience acquise avec le modèle de l'acétaldéhyde montre qu'un tel ajustement à des résultats expérimentaux est possible, mais fastidieux.

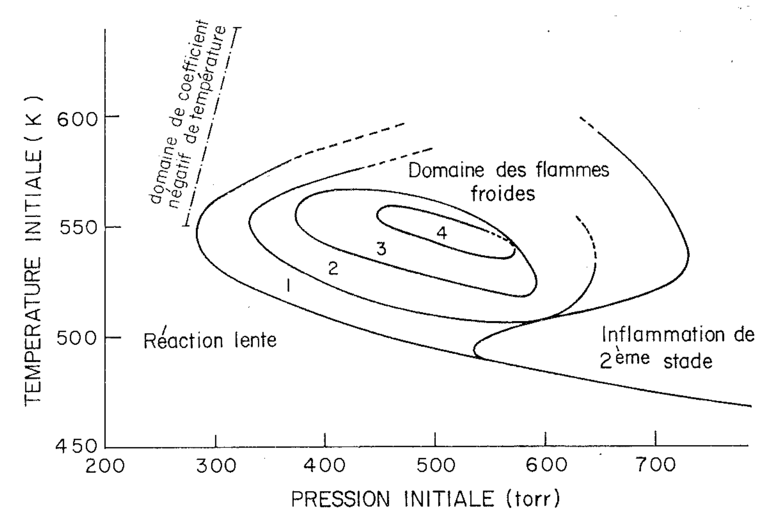


Fig. 2. — Diagramme paramétrique pression-température pour un mélange de propane (66,7 %) et d'oxygène (33,3 %). Les nombres indiquent la multiplicité des flammes froides à l'intérieur des limites.

En conclusion, l'oxydation en flammes froides du propane est correctement décrite par un modèle dans lequel l'agent de branchement dégénéré est formé non pas à partir du propane, mais à partir d'un produit intermédiaire de l'oxydation. Le réalisme des simulations obtenues avec notre modèle suggère que cet intermédiaire peut être l'acétaldéhyde. Une première période d'induction plus longue serait obtenue si l'acétaldéhyde n'était pas un produit primaire, par exemple s'il était formé à partir du propène, produit primaire, comme suggéré par Lucquin et coll. ([3]).

(*) Séance du 19 juin 1972.

([1]) M. P. Halstead, A. Prothero et C. P. Quinn, *Proc. Roy. Soc.*, A 322, 1971, p. 377.
([2]) V. Ya. Shtern, *Gas-phase Oxidation of Hydrocarbons* (traduit par M. F. Mullins), Pergamon Press, Londres, 1964, p. 316.
([3]) N. Van Hai, L. R. Sochet, S. Antonik et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2150.

Shell Research Ltd.,
Thornton Research Center,
P. O. Box 1,
Chester, Grande-Bretagne

et

Laboratoire de Chimie générale,
E. R. A. n° 136
du C. N. R. S.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

ÉLECTROCHIMIE. — *Acidité des mélanges eau-acide sulfurique.* Note (*) de Mme **Denise Bauer** et M. **Manuel Bouchet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'utilisation d'un système oxydoréducteur dont le potentiel normal est supposé indépendant du solvant, permet, dans les solutions les moins concentrées en acide sulfurique, de mesurer l'acidité du milieu à l'aide d'une électrode à hydrogène. L'échelle de pH_{H_2O} obtenue en milieu riche en eau est voisine de la fonction d'acidité $H_{R'}$. Un bref examen critique des données bibliographiques permet de prolonger l'échelle de pH_{H_2O} dans les milieux riches en acide.

L'acidité des mélanges eau-acide sulfurique a fait l'objet de très nombreux travaux, rassemblés dans divers ouvrages récents [(1) à (4)]. Les méthodes de mesure se classent en quatre catégories :

— détermination spectrophotométrique du taux de protonation de bases faibles (5);

— mesures de vitesses de réactions mettant en jeu l'activité des ions H^+ (6);

— méthode potentiométrique fondée sur l'acidité et l'oxydoréduction de semi-quinones (7);

— potentiométries du système $H_2\uparrow/H^+$ (8).

Reprenant les mesures de Strehlow et Wendt (8), nous avons effectué des potentiométries à courant nul du couple $H_2\uparrow/H^+$, en vérifiant la réponse de l'électrode à hydrogène.

Principe. — Un mélange eau-acide sulfurique étant un milieu tamponné en acidité (9), l'activité des ions H^+ y est fixée. Saturons ce solvant d'hydrogène, à la pression $p_{H_2} = 1$ atm; une électrode y prendra le potentiel d'équilibre $E_{éq}$, qui dépend de l'acidité du milieu.

On peut mesurer ce potentiel par rapport à un système oxydoréducteur dont le potentiel normal $E^0_{réf}$ est supposé indépendant du solvant. En choisissant l'eau à pH 0 comme état de référence, on écrira alors

$$(1)\qquad (E_{éq} - E^0_{réf})_{solvant} = (E^0_{H_2\uparrow/H^+} - E^0_{réf})_{eau} + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\,\mathrm{Log}\; a_{H^+},$$

expression dans laquelle a_{H^+} représente l'activité, rapportée à l'eau, des ions H^+.

A 20°C, et avec la convention :

$$(E^0_{H_2\uparrow/H^+})_{eau} = 0\ \mathrm{V},$$

l'égalité (1) prend la forme :

$$(E_{\text{éq}} - E^0_{\text{réf}})_{\text{solvant}} = -(E_{\text{réf}})_{\text{eau}} + 0,059 \log a_{H^+}$$

et de la définition du pH_{H_2O} (pH ramené à l'eau) :

$$pH_{H_2O} = -\log a_{H^+},$$

on déduit

$$(2) \qquad pH_{H_2O} = \frac{(E_{\text{réf}} - E_{\text{éq}})_{\text{solvant}} - (E_{\text{réf}})_{\text{eau}}}{0,059}.$$

En conséquence, la détermination, par cette méthode, de l'acidité ramenée à l'eau, nécessite, d'une part l'emploi d'un système rédox supposé indépendant du solvant, d'autre part l'utilisation d'une électrode à hydrogène; la réaction électrochimique

$$(I) \qquad 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2\uparrow$$

doit donc être réversible à cette électrode.

MESURES. — La composition du milieu est caractérisée par la fraction molaire x de l'acide sulfurique. Les correspondances avec la fraction pondérale m % et la molarité M/l (à 20°C) de l'acide, sont indiquées dans la tableau I.

TABLEAU I

Fraction pondérale m %, molarité M/l *(à* 20°C*), et fraction molaire x de l'acide sulfurique dans les mélanges eau-acide sulfurique*

m %.....	10	25	50	70	84,5	96	98
M/l (20°C).....	1,09	3,00	7,11	11,49	15,15	17,97	18,35
x............	0,020	0,058	0,155	0,300	0,500	0,815	0,900

Le système ferrocène/ferricinium (Fc/Fc^+) a été choisi comme référence de potentiel indépendante du milieu [(8), (10)]. C'est pour rappeler cette hypothèse que Strehlow et Wendt (8) remplacent la notation pH_{H_2O} par la fonction R_0 (H) dans l'égalité (2).

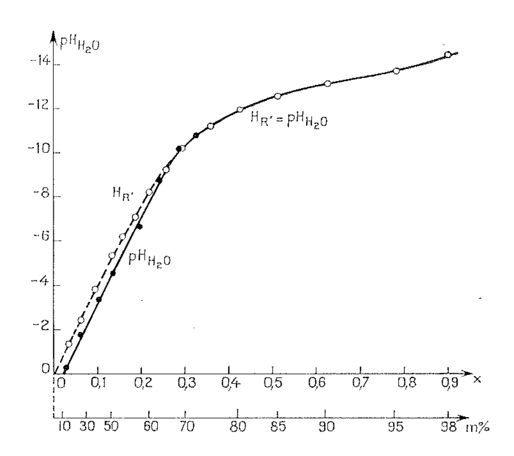
La réaction électrochimique

$$Fc \rightleftharpoons Fc^+ + e^-$$

est réversible à une électrode de mercure dans tout mélange sulfurique où la fraction molaire de l'acide est inférieure à 0,67 ($m < 92$ %) (11). Le potentiel normal E^0_{Fc/Fc^+} de ce couple, supposé indépendant de la composition du mélange, a été mesuré dans l'eau (12) :

$$E^0_{Fc/Fc^+} = +0,40 \text{ V}.$$

Dans les milieux riches en eau ($x < 0,33$), la réaction (I) est réversible à une électrode de platine platiné; de l'hydrogène se forme à cette électrode lors de la réduction électrolytique du solvant à un potentiel imposé voisin du potentiel d'équilibre ($E_{\text{imposé}} - E_{\text{éq}} = -0,06$ V).



Acidité des mélanges eau-acide sulfurique.

Les résultats sont regroupés dans le tableau II.

TABLEAU II

Fraction molaire x, potentiel d'équilibre de l'électrode à hydrogène $E_{\text{éq}}$, *et* pH_{H_2O}, *des mélanges eau-acide sulfurique riches en eau* ($x < 0,33$)

x	0,027	0,061	0,100	0,135	0,195	0,246	0,289	0,326
$E_{\text{éq}}$ (volt)	0,018	0,107	0,196	0,271	0,392	0,517	0,599	0,636
$-pH_{H_2O}$	0,30	1,81	3,32	4,59	6,64	8,76	10,15	10,78

Lorsque l'acide est plus concentré, l'électrode de platine platiné prend un potentiel mixte dû à l'oxydation de l'hydrogène et à la réduction du soufre (VI); elle n'indique donc plus l'activité des ions H^+.

Si l'on compare les valeurs de pH_{H_2O} du tableau II à celles des fonctions d'acidité publiées, on constate que c'est la fonction $H_{R'}$ déduite de la fonction H_R [obtenue avec les arylcarbinols ([13])] par la relation

$$H_{R'} = H_R - \log a_{H_2O} \quad [a_{H_2O} : \text{activité de l'eau } ([14])]$$

qui est la plus proche de nos valeurs; les deux échelles sont pratiquement confondues dans le domaine $0,25 < x < 0,35$ (*fig.*).

D'autre part, les variations absolues des fonctions H_0, H'_0 et $H_{R'}$ entre $x = 0,30$ et $0,90$, sont très voisines :

$$\Delta H_0 = (-10,27) - (-5,52) = -4,35,$$
$$\Delta H'_0 = (-10,41) - (-5,80) = -4,61,$$
$$\Delta H_{R'} = (-14,36) - (-10,19) = -4,17.$$

Au contraire, dans le domaine $0,02 < x < 0,30$, la variation des fonctions d'acidité dépend dans une large mesure des indicateurs utilisés, et s'étage entre $\Delta H_A = -3,35$ [amides [15]] et $\Delta H_{R'} = -9,50$.

Cette remarque rejoint une constatation plus générale [11] selon laquelle les propriétés des mélanges eau-acide sulfurique évoluent considérablement lorsque la fraction molaire de l'acide croît de 0,02 à 0,30, tandis qu'elles varient peu dans les milieux plus concentrés.

En conclusion, nous admettons que la fonction $H_{R'}$ est assimilable au pH_{H_2O} dans les mélanges sulfuriques concentrés, et proposons l'échelle de pH_{H_2O} représentée sur la figure.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) W. H. Lee, *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, vol. 2 : *Acidic and Basic Solvents*, éd. J. J. Lagowski, Academic Press, New-York, 1967, p. 99.

(2) F. Coussemant, M. Hellin et B. Torck, *Les fonctions d'acidité et leur utilisation en catalyse acido-basique*, Gordon et Breach, Paris, 1969.

(3) C. H. Rochester, *Acidity Functions*, éd. A. T. Blomquist, Academic Press, London, 1970.

(4) M. Liler, *Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid*, éd. A. T. Blomquist, Academic Press, London, 1971.

(5) L. P. Hammett et A. J. Deyrup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2721.

(6) F. Coussemant, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 100.

(7) L. Michaelis et S. Granick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1861.

(8) H. Strehlow et H. Wendt, *Z. Phys. Chem.*, N. F., 30, 1961, p. 141.

(9) G. Charlot et B. Trémillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 242.

(10) H. H. Koepp, H. Wendt et H. Strehlow, *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 463.

(11) D. Bauer et M. Bouchet (à paraître).

(12) J. Vedel, *Thèse*, Paris, 1967.

(13) N. C. Deno, J. J. Jaruzelski et A. Schriesheim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3044.

(14) W. F. Giauque, E. W. Hornung, J. E. Kunzler et T. R. Rubin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 62.

(15) K. Yates, J. B. Stevens et A. R. Katritzky, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 1957.

Laboratoire de Chimie analytique
de l'E.S.P.C.I.,
10, *rue Vauquelin*,
75005 *Paris*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence des conditions électrochimiques de formation de films d'oxyde de nickel sur leurs propriétés optiques.* Note (*) de
MM. **Gérard Blondeau**, **Michel Froelicher**, **Michel Froment** et Mme **Anne Hugot-Le Goff**, présentée par M. René Lucas.

Les indices optiques n et k d'une couche d'oxyde NiO formée anodiquement sont déterminés au moyen d'une méthode spectroréflectométrique. On étudie les variations de ces indices entre 1 et 4 eV, avec la tension anodique et la concentration de la solution d'acide sulfurique. On attribue ces variations à l'inclusion dans le film d'anions SO_4^{--}.

Nous avons mis précédemment en évidence [1] la formation de couches d'oxyde NiO, épaisses et stables, au cours de la polarisation anodique du nickel dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique dont la concentration varie entre 10 et 19 N, et dans un domaine de tensions anodiques correspondant à la passivité. L'épaisseur des films passe par un maximum prononcé, de l'ordre de 2 500 à 3 000 Å pour une concentration en acide de 14 N et une tension anodique de 725 mV/E. C. S., soit au milieu environ du domaine de passivité. La recherche des mécanismes conduisant à la formations de ces oxydes nous a amené à suivre l'évolution de leurs indices optiques, en fonction des conditions de préparation. Nous avons décrit par ailleurs [(1), (2)] une méthode de dépouillement sur ordinateur des enregistrements du pouvoir réflecteur des électrodes oxydées, qui permet de déterminer les indices optiques des couches, n et k, entre 0,3 et 1,5 μm.

Nous donnons ici les résultats relatifs aux oxydes anodiques obtenus à une tension de 750 mV/E. C. S., pour trois concentrations en acide : 12, 14, 16 N, pour lesquelles l'épaisseur limite atteinte par le film d'oxyde est respectivement de 1400, 2 400 et 1900 Å (*fig.* 1). La figure 2 présente les résultats obtenus dans une solution de concentration 14 N, pour trois tensions : 600, 750 et 850 mV/E. C. S., pour lesquelles les épaisseurs limites atteintes par les films sont respectivement : 1500, 2 400 et 1400 Å. Pour mettre en évidence les bandes d'absorption, nous avons effectué ici un dépouillement tous les 0,0125 μm. La température de l'électrolyte est dans tous les cas maintenue à 15°C.

Nous avons reporté, sur les figures 1 *a* et 2 *a*, présentant les variations du coefficient d'absorption $\chi = 4\pi k/\lambda$ en fonction de l'énergie lumineuse en électrons-volts des oxydes anodiques, les valeurs données par Newman et Chrenko [3] pour un échantillon monocristallin de NiO. On trouve, pour ces oxydes anodiques, un certain nombre de bandes d'absorption caractéristiques de NiO : à 1,1, 1,7 et 3,2 eV, les rapports d'intensité de ces bandes étant conservés. Cependant, leurs valeurs de χ sont toujours plus élevées que celles données par Newman et Chrenko, c'est-à-dire qu'un fond continu d'absorption plus important se superpose aux bandes. Newman

et Chrenko ont montré que ce phénomène est directement relié à l'existence de non-stoechiométrie dans l'oxyde, et ont pu expérimentalement augmenter le fond continu d'absorption en dopant leur cristal par des ions lithium, ou en l'enrichissant en oxygène. On peut donc en conclure que la composition des films anodiques se rapproche de la stoechiométrie lorsque la concentration de la solution passe de 12 à 16 N. Par contre, cette composition varie peu avec la tension anodique.

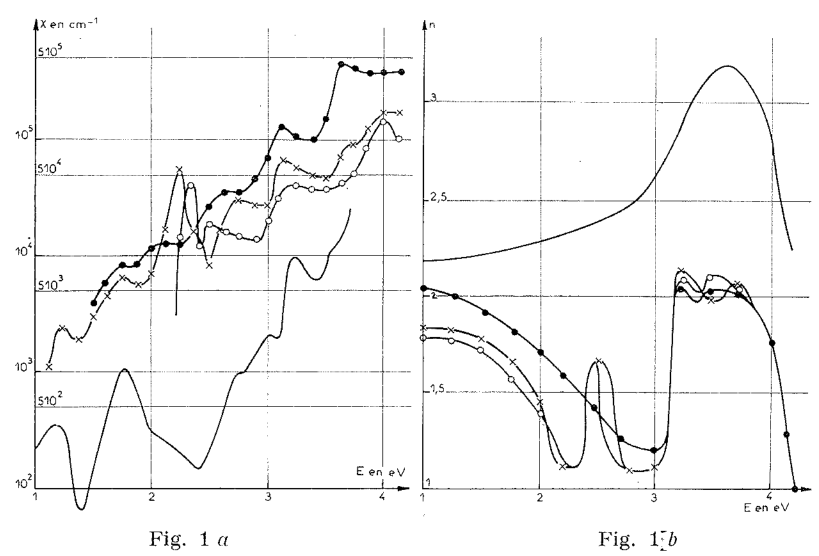


Fig. 1 *a* Fig. 1 *b*

Fig. 1. — Évolution des indices optiques en fonction de l'énergie lumineuse pour des couches formées dans différentes solutions d'acide sulfurique (tension anodique : 750 mV/E. C. S.; température : 15°C).

●—● 12 N; ×—× 14 N; ○—○ 16 N.

(1 *a*) Coefficients d'absorption χ.
—— Résultats de Newman et Chrenko.

(1 *b*) Indices de réfraction n.
—— Résultats de Powell et Spicer.

Cependant une autre particularité des courbes est à noter : la présence, pour les concentrations les plus élevées en acide, d'une bande d'absorption étrangère à 2,1-2,3 eV. Or, il a été montré par plusieurs auteurs et en particulier par Draper ([4]), que l'oxydation anodique de métaux comme le tantale et le niobium s'accompagne de l'inclusion d'anions SO_4^{--} lorsque elle est effectuée dans des solutions acides très concentrées. Nous avons pu, par examen des échantillons à la microsonde électronique, mettre effectivement en évidence dans nos films, la présence de soufre en quantité notable. Nous attribuons donc à celui-ci la bande d'absorption autour de 2,2 eV.

Nous avons reporté sur les figures 1 *b* et 2 *b*, présentant les variations des indices de réfraction des oxydes, les résultats de Powell et Spicer ([5])

obtenus par analyse de Kramers-Krönig sur monocristaux de NiO. Ces auteurs s'intéressant principalement aux propriétés de l'oxyde dans l'ultra-violet plus lointain, leurs résultats sont malheureusement peu détaillés dans le domaine que nous avons exploré. Ils considèrent que l'indice de réfraction est constant en dessous de 2 eV, c'est-à-dire que $n^2 = 5$ peut être alors assimilé à la constante diélectrique ε_∞. Nous constatons également que les valeurs de n relatives aux films anodiques tendent à

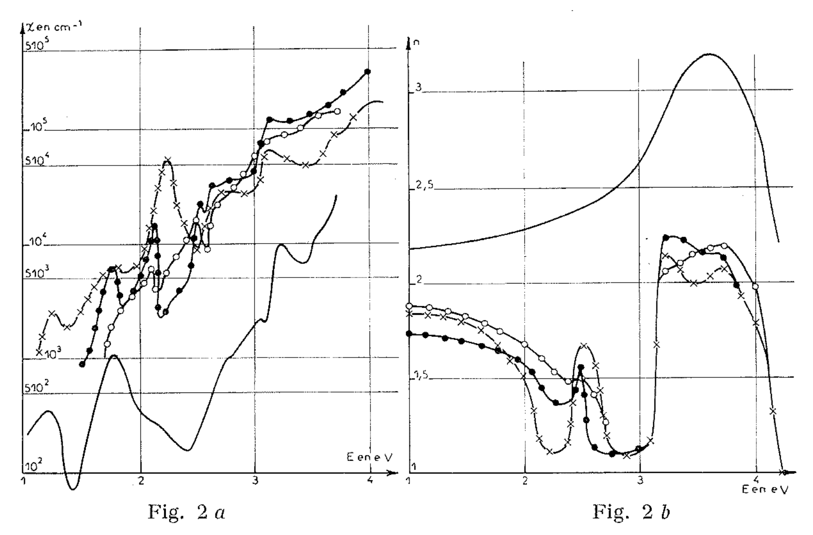


Fig. 2 *a* Fig. 2 *b*

Fig. 2. — Évolution des indices optiques en fonction de l'énergie lumineuse pour des couches formées à différentes tensions anodiques (électrolyte H_2SO_4 : 14 N; température : 15°C).

●—● 600 mV/E. C. S.; ×—× 750 mV/E. C. S.; ○—○ 850 mV/E. C. S.

(2 *a*) Coefficients d'absorption χ.
—— Résultats de Newman et Chrenko.
(2 *b*) Indices de réfraction n.
—— Résultats de Powell et Spicer.

se stabiliser aux plus faibles énergies; on peut assimiler à ε_∞ les valeurs de n^2 obtenues à la limite inférieure du domaine d'énergie qui nous est accessible, soit 0,8 eV. Ces valeurs s'écartent d'autant plus de la constante diélectrique du monocristal d'oxyde de nickel, que la concentration de la solution est plus élevée, ou la tension anodique plus faible, ce que nous résumons dans le tableau suivant donnant les valeurs de ε_∞:

C	V (mV/E. C. S.) 600	750	850
12 N	–	4,2	–
14	3,1	3,3	3,5
16	–	3,1	–

On constate que les valeurs de ε_∞ décroissent lorsque la concentration de la solution en acide s'élève. Or, si les couches anodiques n'étaient constituées que de nickel et d'oxygène, une telle évolution (comme on peut par exemple le voir en appliquant la formule de Lorenz-Lorentz) correspondrait à un écart de plus en plus élevé à la stoechiométrie ce qui est donc en opposition avec les conclusions que l'on peut tirer de la figure 1 *a*. Par contre, si on attribue à l'oxyde anodique une formule de type $Ni\,O_{1\pm x}\,(SO_4)_y$, les résultats expérimentaux prouvent que lorsque la concentration de la solution sulfurique s'élève, la proportion d'anions étrangers (c'est-à-dire y) s'accroît bien que le composé se rapproche de la stoechiométrie : il s'inclut dans le réseau métallique un nombre moins grand d'ions sulfate qu'il ne disparaît d'oxygène.

On constate que l'évolution des indices d'absorption en fonction de la tension anodique est beaucoup moins significative. Il semble donc, que pour une concentration en acide déterminée, l'évolution de l'épaisseur avec la tension soit la conséquence d'une compétition entre deux mécanismes : formation de l'oxyde à l'interface métal-oxyde et dissolution à l'interface oxyde-électrolyte, mécanismes dont les vitesses doivent dépendre de la tension. Par contre, à tension anodique donnée, l'évolution de l'épaisseur avec la concentration doit être liée aux variations de composition et de stoechiométrie, ce que nous nous efforçons de préciser par des mesures radiochimiques.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) G. Blondeau, M. Froment et A. Hugot-Le Goff, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 795.

(2) M. Froelicher, *Thèse*, C. N. A. M., Paris, 1971.

(3) R. Newman et R. Chrenko, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 1507.

(4) P. Draper, *Acta met.*, 11, 1963, p. 1061.

(5) R. J. Powel et W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, 2 B, 1970, p. 2182.

Groupe de Recherche nº 4,
du C. N. R. S.,
Physique des Liquides
et Électrochimie,
associé à l'Université de Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Viscoplasticité des métaux cubiques à faces centrées.* Note (*) de M. **Maurice Leroy** et Mlle **Suzanne Offret**, transmise par M. Louis Néel.

Par application de contraintes intenses (10^8 dynes/cm²) et de courte durée (30 μs) obtenues à l'aide de champs magnétiques pulsés, nous déterminons expérimentalement les directions principales de déformation de cristaux métalliques plans. Les mesures de « l'écoulement » du métal pour de nombreux cristaux, taillés selon un même axe de zone, permettent de déduire les modèles stéréographiques des déformations expérimentales à haute vitesse ($\dot{\varepsilon} > 10^3$ s^{-1}).

Par application d'un champ magnétique de 4,7 Wb/m², parallèle à l'axe d'anneaux plans monocristallins, il se produit dans l'épaisseur de peau du métal une répartition radiale de contraintes dynamiques atteignant 10^8 dynes/cm² pendant une durée de 30 μs. Le phénomène d'influence obtenu a la symétrie la plus élevée dans le cas de plaquettes annulaires bidimensionnelles dont l'axe est parallèle à la direction du champ magnétique. Après sollicitation, l'anisotropie de la déformation peut être obtenue en mesurant l'augmentation de la largeur de l'anneau. La déformation peut être nulle, ou atteindre des extrémums importants allant jusqu'à 60 % selon les directions cristallographiques.

Un exemple est donné (*fig.* 1 et 2) dans le cas d'un cristal (113) d'aluminium sollicité à l'ambiante.

Afin d'obtenir les modèles stéréographiques des déformations expérimentales, nous avons sollicité à même contrainte (10^8 dynes/cm²) des monocristaux d'aluminium découpés selon les plans des zones $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}1]$ $[\bar{1}10]$. Les plans choisis du triangle stéréographique qui nous ont permis d'obtenir les modèles sont ceux représentés sur la figure 3.

Les cartographies (*fig.* 4 et 5) des modèles obtenus permettent les remarques suivantes :

1° « L'écoulement » principal se fait à 6° de part et d'autre des directions [110] pour les cristaux (111) tandis qu'il est préférentiel le long des directions [100] pour les cristaux (110) et (100).

2° Les cristaux (100) admettent deux maximums secondaires de déformation situés à 20° de part et d'autre des directions [100].

3° Les cristaux (110) ont un pic secondaire de déformation le long des directions [110] (pic secondaire non observé dans le cas du cuivre). Ce maximum secondaire se décompose ensuite en trois pics voisins pour les cristaux découpés selon des plans d'axe de zone $[\bar{1}00]$.

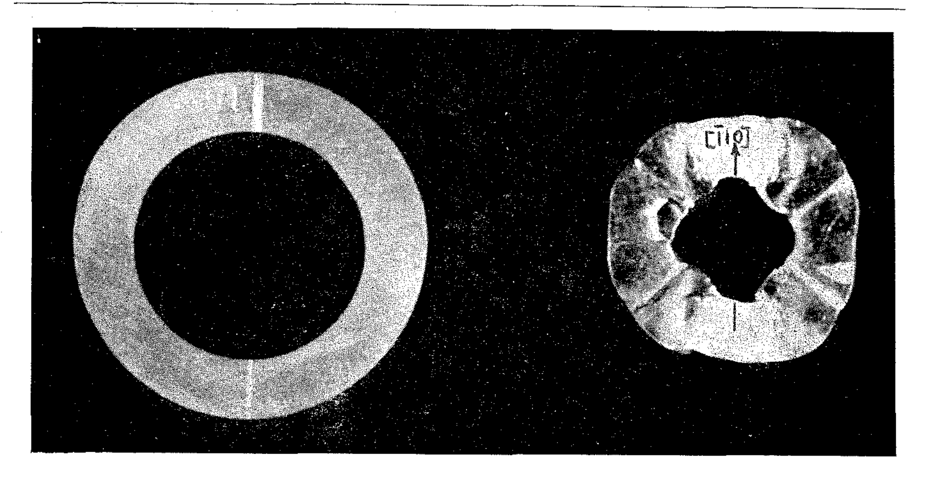


Fig. 1

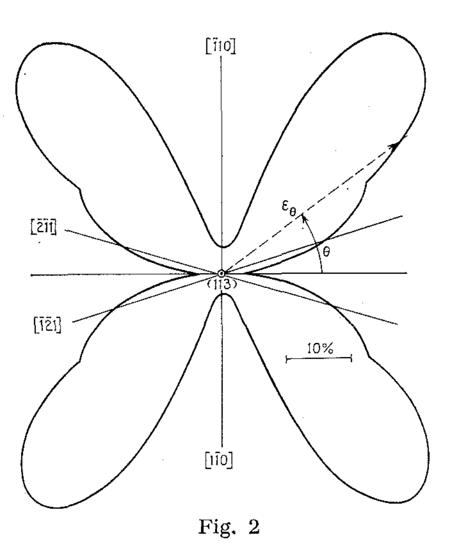


Fig. 2

Fig. 1 et 2. — Déformation d'un anneau monocristallin d'aluminium (plan de l'anneau (113)). Valeur de la contrainte dynamique 10^8 dynes/cm², durée de la contrainte : 30 μs.

Explication des planches

Planche I

Fig. 4. — Valeur de la déformation de cristaux d'aluminium découpés autour de l'axe [100]

Planche II

Fig. 5. — Valeur de la déformation de cristaux d'aluminium découpés autour de l'axe [110].

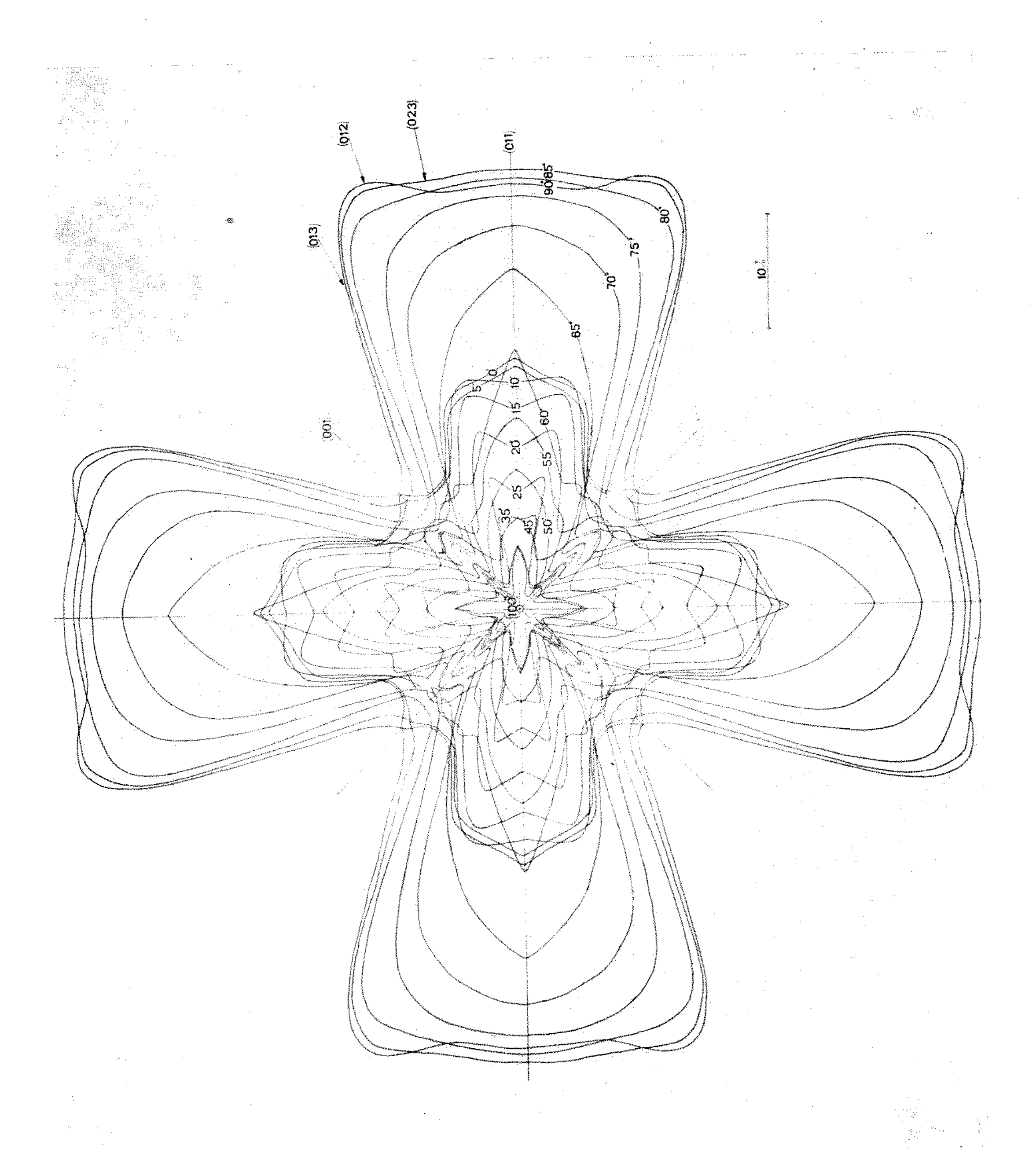

(012)
(023)
(011)
(013)
(001)
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
35
25
20
15
10
5
0
100
10

Fig. 4

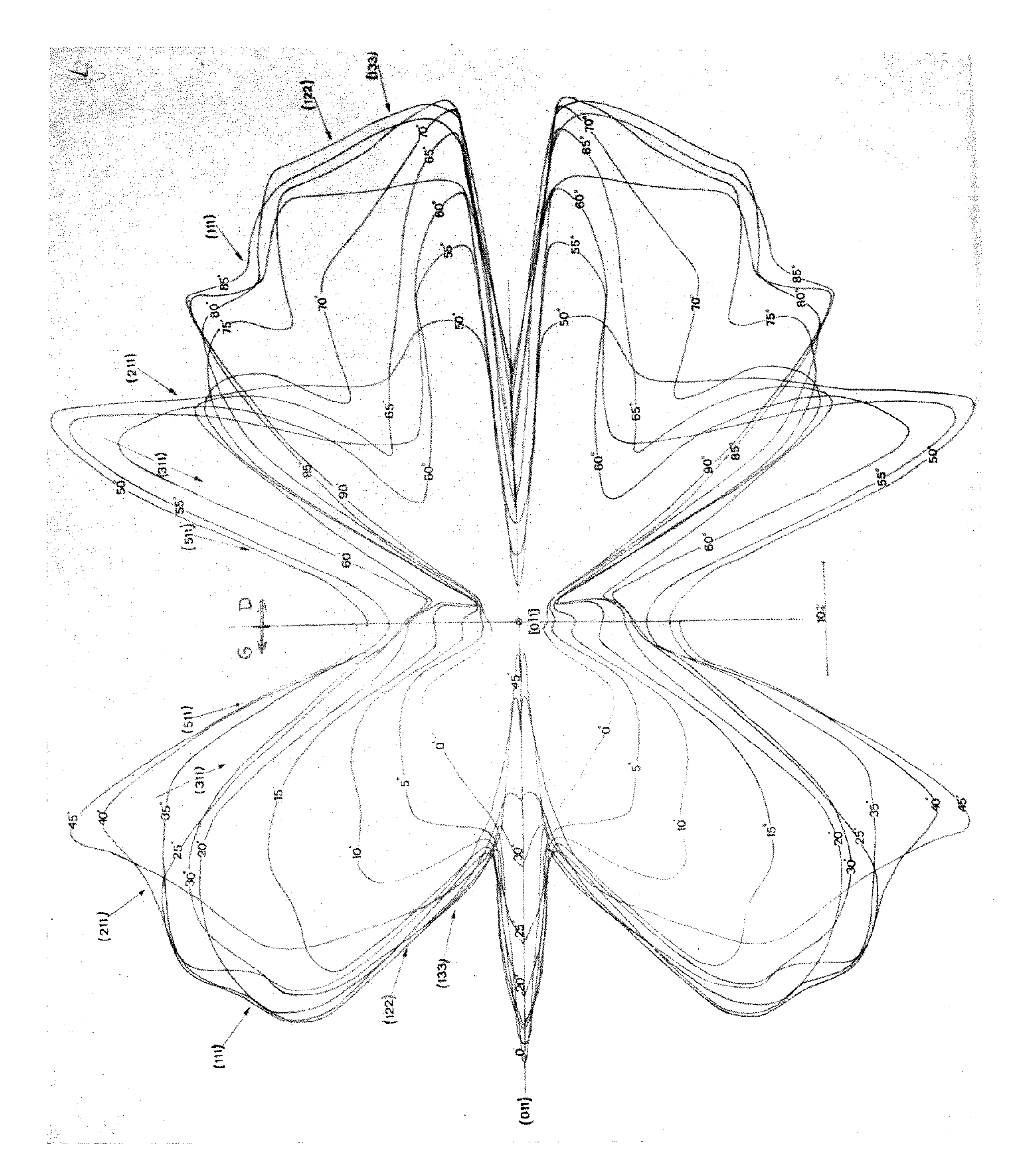


Fig. 5

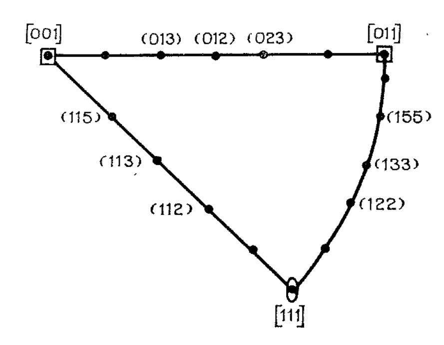


Fig. 3. — Triangle stéréographique des coupes cristallines étudiées.

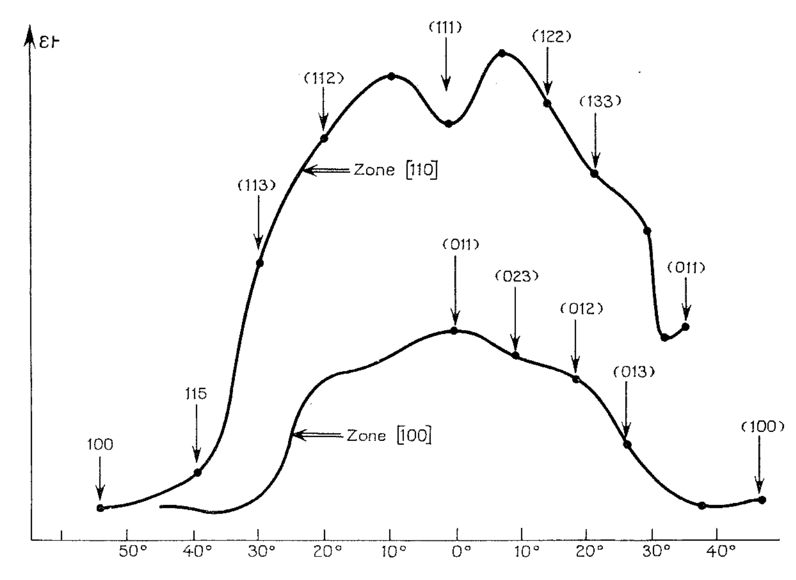


Fig. 6. — Courbes comparatives de la déformation totale de cristaux d'aluminium découpés autour des axes [110] et [100].

4° La déformation est minimale le long des directions [112] pour les cristaux (111), [111] pour les cristaux (110) et [110] pour les cristaux (100).

Les courbes expérimentales (*fig.* 6) représentatives de la déformation totale d'écoulement dans le plan des cristaux en zone montrent que les cristaux (100) ont une viscoplasticité faible. On a

$$\varepsilon_{l(100)} = \frac{1}{6,3}\,\varepsilon_{l(110)} = \frac{1}{12,5}\,\varepsilon_{l(111)}.$$

Pour la zone [100], le maximum de la courbe de déformation totale est obtenu pour le cristal (110) tandis que pour les zones $[\bar{1}10]$ et $[0\bar{1}1]$ nous obtenons deux maximums situés de part et d'autre du plan (111).

Les deux cartographies sont respectivement obtenues par rabattement dans le plan perpendiculaire à l'axe de zone [100] et dans le plan perpendiculaire à l'axe de zone [110] de la valeur de la déformation d'azimut θ pour chaque plan de coupe en zone de nos cristaux (l'angle θ varie de 5 en 5°). La partie gauche (G) de la figure 5 correspond à $0 \leq \theta \leq 45°$ tandis que la partie droite (D) correspond à $50° \leq \theta \leq 90°$ afin de rendre la cartographie plus explicite.

(*) Séance du 5 juin 1972.

Laboratoire de Physique du Métal,
École Nationale Supérieure
de Mécanique,
3, *rue du Maréchal Joffre,*
44 041 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE QUANTIQUE. — *Étude de la distribution localisée des électrons dans une molécule contenant à la fois une liaison de covalence et une liaison de coordination établies entre un cœur de bore et un cœur d'azote.* Note (*) de MM. **Claude Aslangul, Raymond Daudel, Fernand Gallais** Correspondant de l'Académie et **Alain Veillard**.

On a calculé par un procédé *ab-initio* la fonction d'onde électronique moléculaire de la molécule $NH_2.BH_2.NH_3$ qui possède à la fois une liaison de covalence et une liaison de coordination établies entre un cœur de bore et un cœur d'azote. Puis on a comparé les résultats ainsi obtenus à ceux d'une étude antérieure portant sur les molécules $BH_2.NH_2$ et $BH_3.NH_3$.

On observe que dans tous les cas la loge correspondant à une liaison de covalence se trouve comprise entre deux groupes de loges dont les charges nettes sont sensiblement équivalentes et égales à $+e$; la loge correspondant à une liaison de covalence s'étend, au contraire, entre deux groupes de loges de charges nettes respectivement égales à zéro et $+2e$. En conséquence, le centre de gravité d'une loge de covalence est plus proche du milieu de la liaison que celui d'une loge de coordination. Par ailleurs le centre de gravité de la loge de paire libre de l'azote dans $NH_2.BH_2.NH_3$ occupe une position nettement différente de celle du centre de gravité correspondant dans $NH_2.BH_2$ et cette différence est telle que la liaison B.N covalente simple apparaît comme beaucoup plus proche du modèle idéal dans la première molécule que dans la seconde. La formation du complexe $NH_2.BH_2.NH_3$ à partir de l'ammoniac et de l'aminoborane correspond, comme c'était déjà à peu près le cas pour le composé d'addition de BH_3 et NH_3 à un transfert de 0,24 électron au bénéfice de l'aminoborane, bien que le moment dipolaire électrique de la loge de coordination BN résultante soit dirigé dans le sens $B \mapsto N$.

Nous avons récemment calculé [1] des fonctions d'onde *ab-initio* à l'aide du programme IBMØL pour le borazane $BH_3.NH_3$ et l'aminoborane $BH_2.NH_2$, qui contiennent, respectivement, une liaison de coordination et une liaison de covalence établies entre un cœur d'azote et un cœur de bore.

L'écriture des fonctions d'onde en termes d'orbitales moléculaires localisées grâce au critère de Boys et au programme de Berthier et Millié nous permit d'approcher un bon découpage en loges de l'espace associé à ces molécules et de déterminer la position des centres de gravité de la nappe de densité électronique correspondant à chaque loge. Nous avons cru utile d'étendre nos calculs au cas de la molécule $NH_3.BH_2.NH_2$ qui comprend à la fois une liaison de covalence et une liaison de coordination établies toutes deux entre le même cœur de bore et un cœur d'azote. La comparaison entre ces deux modes de liaison nous paraît ainsi pouvoir se faire dans des conditions particulièrement favorables puisque cette fois les deux loges à comparer se trouvent dans la même molécule, s'appuient sur un même cœur et que de plus la présence de quatre loges à deux électrons autour du cœur de bore interdit pratiquement la délocalisation de la paire libre de l'azote du groupe NH_2.

Comme précédemment les calculs ont été menés dans le cadre de l'approximation du champ autocohérent, les orbitales moléculaires étant développées sur une base de fonctions atomiques gaussiennes, dont la dimension a été

légèrement réduite par rapport aux deux calculs précédents en raison de la taille de la molécule $NH_2.BH_2.NH_3$: neuf fonctions s, cinq fonctions p et les fonctions d_{xy} et d_{yz} sur les atomes de bore et d'azote, quatre fonctions s sur les atomes d'hydrogène. La contraction de la base a été faite suivant les procédés conventionnels ([3]) conduisant à un espace monoélectronique de dimension égale à 50.

Cette contraction correspond aux opérations suivantes :
pour B et N, $9\,s,\ 5\,p,\ 2\,d \rightarrow 4\,s,\ 2\,p,\ 2\,d$;
pour H, $4\,s \rightarrow 2\,s$.

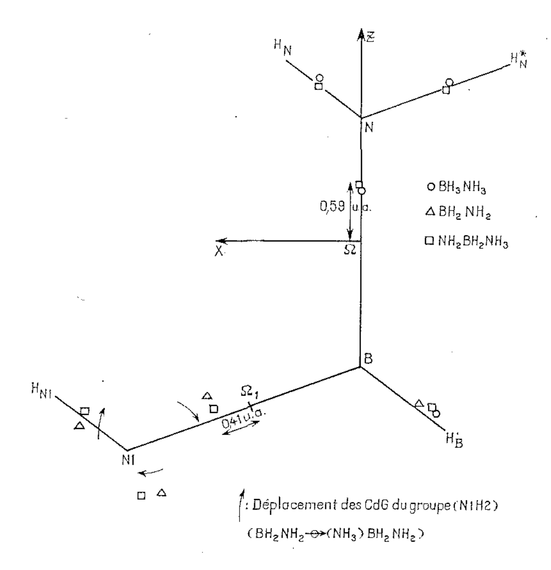


Fig. 1

Les énergies obtenues diffèrent d'environ 3 % des valeurs expérimentales lorsque ces dernières sont connues. La figure 1 permet de comparer les positions des centres de gravité de la densité électronique dans les différentes loges des trois molécules citées.

Les centres de gravité des loges de liaisons de covalence sont plus rapprochés du milieu des liaisons que ceux des loges de liaison de coordination. Les modules des moments électriques dipolaires associés à ces dernières sont donc plus élevés que ceux correspondant aux covalences. Il faut cependant noter que dans tous les cas ces moments polaires sont dirigés dans le sens B ↦ N. Ce fait montre que la flèche de la notation chimique B ← N ne doit être interprétée que comme un transfert de charge au cours d'un mécanisme de formation de la liaison et non comme une polarité de la liaison une fois établie puisque dans nos exemples son sens est exactement contraire à celle-ci. C'est ainsi qu'un transfert de 0,24 électron au

bénéfice de l'aminoborane accompagne la formation de la molécule $NH_2.BH_2.NH_3$ selon le mécanisme

$$NH_2.BH_2 + NH_3 \rightarrow NH_2.BH_2.NH_3$$

Le centre de gravité des loges BH est plus proche de B dans $BH_2.NH_2$ que dans $NH_2.BH_2.NH_3$. Les centres de gravité des loges NH, BH et de la paire libre tournent d'un angle appréciable et de même sens quand on passe de $NH_2.BH_2$ à $NH_2.BH_2.NH_3$. Ce phénomène résulte très probablement de la quasi-disparition de la délocalisation de la paire libre

+1,05e (NH₂) −2e (BH₂NH₃) +0,95e   −0,09e (NH₂BH₂) −2e (NH₃) +2,09e

(a)

+1,08e (NH₂) −2e (BH₂) +0,90e −2e (NH₃) +2,02e

(b)

Fig. 2

résultant de la fixation du groupe NH_3 qui permet de passer de la première molécule à l'autre. Cette « délocalisation » de la paire libre de l'atome d'azote apparaît numériquement dans l'étude des populations de recouvrement au sens de Mulliken ([5]). En particulier, la participation de cette paire libre au recouvrement total entre le bore et l'azote qui est de l'ordre de 25 % dans $BH_2.NH_2$, n'est plus que de 13 % dans $NH_2.BH_2.NH_3$. On observe par ailleurs une grande stabilité des populations de recouvrement total dans les trois molécules, pour tous les couples d'atomes liés.

Les schémas de la figure 2 montrent enfin que le critère proposé par deux d'entre nous ([2]) pour différencier covalence et coordination s'appliquent ici remarquablement bien. Ces schémas donnent en effet les valeurs des charges totales des groupes de loges (compte tenu des charges des noyaux qu'elles contiennent) qui *encadrent* une loge de liaison BN dans la molécule $H_2NBH_2NH_3$. On voit que comme espéré, d'après la figure 2 *a*, la loge de covalence contenant une charge $- 2\,e$ s'étend entre deux groupes de loges de charges voisines de $+ e$ tandis que la loge de coordination (de même charge $- 2\,e$) s'étend entre deux groupes de loges de charges respectivement voisines de zéro et de $+ 2\,e$. La figure 2 *b* qui correspond à une autre manière de délimiter l'environnement de chaque loge fait apparaître la loge de covalence encadrée entre un groupe NH_2 et un groupe BH_2 de charges sensiblement égales à $+ e$ tandis que la loge de coordination

s'étend entre ce même groupe BH_2 et le groupe NH_2, de charge $+ 2{,}02\ e$. Compte tenu de la différence des moments polaires qu'impliquent ces distributions électroniques on peut aisément conclure que le potentiel électrique régnant près d'une liaison de covalence A—B est bien différent de celui qui règne près de la liaison de coordination correspondante $A \rightarrow B$. La construction des lignes d'isopotentiel devrait permettre d'examiner quantitativement ce phénomène.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) A. Veillard et R. Daudel, *Colloque international du C. N. R. S.*, n° 151, Paris, 27-31 octobre 1969, p. 23, Éd. du C. N. R. S., 1970; C. Aslangul, A. Veillard, R. Daudel et F. Gallais, *Theor. Chim. Acta*, 23, 1971, p. 211-225.

(2) R. Daudel et A. Veillard, *Colloque international du C. N. R. S.*, n° 181, Paris, 27-31 octobre 1969, p. 15, Éd. du C. N. R. S., 1970.

(3) C. Salez et A. Veillard, *Theor. Chim. Acta*, II, 1968, p. 441-451.

(4) E. Clémenti, A. D. Mc Lean, *Phys. Rev.*, 133 (2 A), 1963, p. 419-423; I. G. Cszimadia, M. C. Harrison et R. T. Sutcliffe, *Theor. Chim. Acta*, 6, 1966, p. 217-239.

(5) R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 23 (10), 1955, p. 1833 et 1841.

C. N. R. S.,
C. M. O. A.,
23, *rue du Maroc,*
75019 *Paris*
et
L. A. n° 160,
38, *rue des* 36 *Ponts,*
31400 *Toulouse.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Réduction par l'hydrogène des phases du système* UO_3-V_2O_5-Na_2O. Note (*) de MM. **Christian Dion**, **Jean-Marie Leroy** et **Gabriel Tridot**, transmise par M. Georges Champetier.

La réduction par l'hydrogène des phases isolées dans l'étude du système ternaire UO_3-V_2O_5-Na_2O [1] a été suivie par les méthodes d'analyse thermogravimétrique, thermique différentielle et radiocristallographique. La presque totalité des phases obtenues dans le système ternaire se situent sur les lignes UO_3-$NaVO_3$ et $Na_2U_2O_7$-V_2O_5. D'une manière générale,

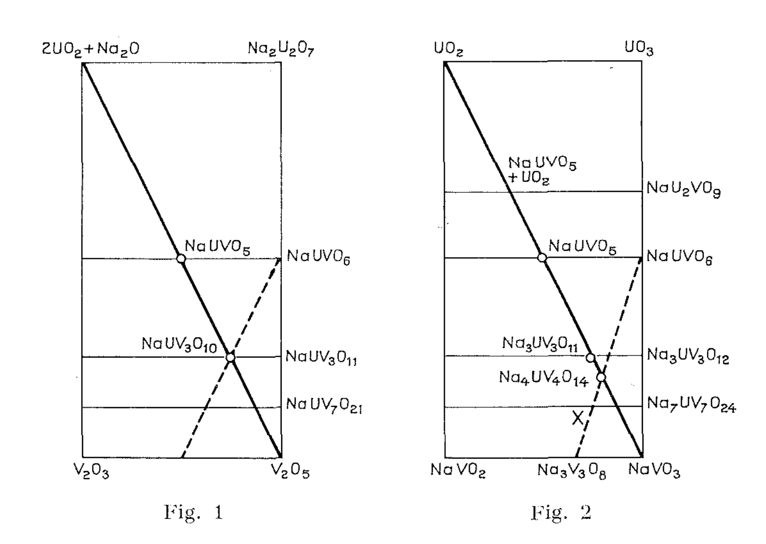


Fig. 1 Fig. 2

pour des températures inférieures à 1000°C, la réduction ultime conduit à un mélange de composés avec l'uranium au degré d'oxydation IV et le vanadium au degré III, le plus souvent après passage par un stade intermédiaire de réduction. Nous ne donnons que les formules globales des composés isolés, sans préjuger de leur véritable structure.

La figure 1 représente le système $Na_2U_2O_7$-V_2O_5 et les deux composés intermédiaires de réduction : $NaUVO_{5+x}$ avec $0 \leq x \leq 0{,}30$ et $NaUV_3O_{10}$ obtenus respectivement à partir de $NaUVO_6$ et $NaUV_3O_{11}$ à 485 et 425°C. Par contre, $NaUV_7O_{21}$ est directement réduit à 600°C en un mélange des phases UO_2, V_2O_3 et Na_2O avec combinaison partielle de ces deux derniers oxydes.

Les quatre phases résultant de l'interaction de UO_3 et $NaVO_3$ sont représentées en ordonnée sur la figure 2. Rappelons que ces phases peuvent

s'écrire sous la forme générale $Na_xV_xU_{1-x}O_3$ avec $x = 0,33$ et $0,50$ pour les composés stœchiométriques et $0,70 \leqq x \leqq 0,80$ à 600°C, $0,86 \leqq x \leqq 0,90$ à 500°C pour les composés non stœchiométriques.

Le composé NaU_2VO_9 ($x = 0,33$) conduit dans un premier stade, à la température de : 500°C, après perte de deux atomes d'oxygène par

TABLEAU I

Spectre D. S. de $NaUVO_{5+x}$

θ	*d* (Å)	I/I₀	θ	*d* (Å)	I/I₀
6,83	6,48	50	21,70	2,083	10
7,09	6,24	100	22,21	2,038	20
8,57	5,17	20	22,53	2,010	35
10,62	4,18	55	23,05	1,967	30
11,13	3,99	30	23,33	1,945	30
11,42	3,89	50	23,98	1,895	25
13,67	3,26	45	25,15	1,812	10
13,88	3,21	60	26,30	1,738	20
14,29	3,12	50	27,45	1,671	30
15,20	2,938	65	27,81	1,651	20
15,98	2,798	20	28,85	1,596	10
16,24	2,754	45	29,21	1,578	5
16,58	2,698	60	30,18	1,532	10
20,79	2,170	60	32,66	1,427	10

TABLEAU II

Spectre D. S. de $NaUV_3O_{10}$

θ	*d* (Å)	I/I₀	θ	*d* (Å)	I/I₀
7,47	5,92	40	20,36	2,214	35
7,87	5,62	35	22,97	1,973	15
8,20	5,40	40	26,47	1,727	80
12,35	3,60	5	26,64	1,718	90
13,04	3,41	40	27,69	1,658	20
13,84	3,22	5	27,95	1,643	30
14,92	2,991	100	28,86	1,595	20
15,14	2,950	100	29,64	1,557	15
16,54	2,706	20	31,09	1,491	60
18,50	2,427	25	34,42	1,362	5
19,97	2,255	50	36,37	1,299	15

molécule, au mélange UO_2-$NaUVO_{5+x}$ tandis que pour $x = 0,50$ nous retrouvons $NaUVO_6$ étudié ci-dessus.

Dans le but d'obtenir des coefficients simples pour les phases des domaines de non stœchiométrie, nous avons préparé les deux composés correspondant aux valeurs de x suivantes : 0,75 et 0,875, soient respectivement $Na_3UV_3O_{12}$ et $Na_7UV_7O_{24}$.

La réduction de $Na_3UV_3O_{12}$ passe par une étape intermédiaire avec perte de un atome d'oxygène par molécule pour conduire à un composé nouveau de formule $Na_3UV_3O_{11}$ dès la température de 490°C.

TABLEAU III

Spectre D. S. de $Na_3UV_3O_{11}$

θ	d (Å)	I/I_0	θ	d (Å)	I/I_0
3,54	12,46	25	17,88	2,508	5
7,44	5,95	100	18,70	2,402	5
7,56	5,85	25	20,40	2,209	15
8,77	5,05	30	21,14	2,135	10
11,39	3,90	10	22,89	1,980	55
12,44	3,58	45	24,18	1,880	30
12,86	3,46	45	24,28	1,873	5
13,55	3,29	70	24,63	1,848	5
13,90	3,21	40	24,81	1,836	5
14,17	3,14	60	25,37	1,797	5
14,61	3,05	55	26,07	1,753	25
14,99	2,978	40	26,49	1,727	10
15,26	2,926	30	28,02	1,640	10
15,07	2,881	40	29,30	1,574	5
16,19	2,762	15	29,59	1,560	5
17,03	2,630	15	33,44	1,398	5
17,61	2,546	5			

TABLEAU IV

Spectre D. S. de $Na_4UV_4O_{14}$

θ	d (Å)	I/I_0	θ	d (Å)	I/I_0
6,70	6,60	70	16,72	2,677	45
7,28	6,08	80	19,22	2,340	10
7,53	5,84	100	19,62	2,294	15
8,84	5,01	30	20,20	2,231	30
9,17	4,83	20	20,42	2,208	30
10,13	4,38	30	22,01	2,055	10
12,42	3,58	60	22,89	1,980	60
13,62	3,27	35	23,18	1,957	30
13,84	3,22	50	24,23	1,877	30
14,20	3,14	70	25,33	1,800	30
14,39	3,10	20	26,05	1,754	25
14,94	2,988	15	28,41	1,619	20
15,29	2,921	40	29,27	1,575	10
15,55	2,873	40	30,76	1,506	15
16,04	2,788	40	32,74	1,424	10

En ce qui concerne $Na_7UV_7O_{24}$, la perte de masse observée lors de la réduction fournit un ensemble représenté graphiquement par le point X que l'analyse radiocristallographique d'échantillons prélevés à ce niveau identifie comme un mélange de $Na_3V_3O_8$ et $Na_4UV_4O_{14}$. Rappelons que la phase $Na_3V_3O_8$ apparaît pure vers 510°C, comme intermédiaire au cours de la réduction sous hydrogène de $NaVO_3$ (²), alors que nous avons effectué quantitativement la synthèse directe de la phase nouvelle $Na_4UV_4O_{14}$ de trois façons différentes :

— à partir de mélanges stœchiométriques UO_2-4 $NaVO_3$ portés plusieurs jours à 500 ou 600°C en tubes de silice scellés sous vide;

— d'une manière analogue à partir de mélanges $NaUVO_5$-3 $NaVO_3$;
— ou encore à partir de mélanges stœchiométriques $NaUVO_6$-$Na_3V_3O_8$.

La synthèse des autres phases n'a pu être effectuée quantitativement. Toutefois, par les méthodes déjà décrites, il a été possible de préparer partiellement $Na_3UV_3O_{11}$ à 400°C et $NaUVO_{5+x}$ à 500 et 600°C à partir de mélanges stœchiométriques de UO_2 et $NaVO_3$. En raison de la fragilité thermique de ces composés au delà de 700°C, il est vain de penser améliorer le rendement des réactions de synthèse en élevant la température.

En conclusion, la réduction des phases du système UO_3-V_2O_5-Na_2O conduit à quatre nouveaux composés :

$$NaUVO_{5+x} \text{ avec } 0 \leqq x \leqq 0{,}30;$$
$$NaUV_3O_{10}, Na_3UV_3O_{11} \text{ et } Na_4UV_4O_{14}$$

situés dans le système UO_2-V_2O_5-Na_2O avant d'aboutir aux phases du système final UO_2-V_2O_3-Na_2O pour des températures inférieures à 1000°C. Le couple U_{IV}-V_V semble être le couple oxydoréducteur stable des quatre composés intermédiaires isolés dont les spectres de diffraction X sont rassemblés dans les tableaux I, II, III et IV.

(*) Séance du 19 juin 1972.
(1) C. DION, J. M. LEROY et G. TRIDOT, *Comptes rendus*, 272, série C, 1972, p. 392.
(2) J. P. CIRIER, *Thèse de 3e cycle*, Lille, 1967.

Laboratoire
de Chimie minérale appliquée
et Laboratoire de Catalyse,
École Nationale Supérieure
de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq,*
Nord.

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline du tétraborure de magnésium.* Note (*) de MM. **Alain Guette**, **Roger Naslain** et **Jean Galy**, présentée par M. Henri Moureu.

MgB_4 cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace probable P *nam*. La maille élémentaire a pour paramètres : $a = 5{,}464 \pm 0{,}003$ Å, $b = 7{,}472 \pm 0{,}003$ Å, $c = 4{,}428 \pm 0{,}003$ Å et contient quatre motifs MgB_4. Le réseau est caractérisé par un squelette covalent de bore constitué de chaînes de pyramides à base pentagonale; les atomes de magnésium forment des chaînes en zigzag au sein de tunnels de bore.

Parmi les tétraborures actuellement connus, ceux des terres rares et des actinides forment une famille structurale homogène puisqu'ils appartiennent tous au type ThB_4 (D 1 *e*); leur structure cristalline a été établie par E. F. Bertaut et P. Blum a la suite d'une étude radiocristallographique sur UB_4 et précisée par A. Zalkin et D. H. Templeton sur monocristal de ThB_4 [(1), (2), (3)].

Divers auteurs ont signalé par ailleurs l'existence de borures riches en bore correspondant à un rapport atomique bore/métal voisin de 4 dans les systèmes bore-magnésium, bore-chrome, bore-manganèse, bore-molybdène et bore-tungstène [(4) à (8)]. Si les structures cristallines de CrB_4, MnB_4, $MoB_{\sim 4}$ et $WB_{\sim 4}$ ont été établies tout récemment par T. Lundström et ses collaborateurs, celle du tétraborure de magnésium demeurait inconnue, bien que plusieurs études approfondies avaient déjà été consacrées au système bore-magnésium [(9), (10), (11)].

Des monocristaux de MgB_4 de taille compatible avec une étude aux rayons X ont été prélevés au sein d'un échantillon de tétraborure préparé à 1400°C par synthèse directe suivant une technique dérivée de celle antérieurement utilisée pour la préparation des borures alcalins et que nous décrirons en détail par ailleurs [(12), (13)]. En raison de la température élevée que nécessite l'obtention des monocristaux et de la stabilité thermique limitée des borures de magnésium, la synthèse de MgB_4 a été effectuée en présence d'un léger excès de métal et dans des réacteurs scellés en molybdène. Après élimination par dissolution dans l'acide chlorhydrique des traces de diborure dues à l'excès de métal, la composition de l'échantillon a été contrôlée par analyse chimique, alors que celle des monocristaux soumis à l'analyse radiocristallographique était vérifiée à la microsonde.

L'étude des clichés de Laue, Bragg et Weissenberg, obtenus avec le rayonnement K_α du cuivre, a permis de préciser la nature et les paramètres du réseau cristallin. Le tétraborure de magnésium cristallise dans le système orthorhombique, les extinctions systématiques relevées sur les

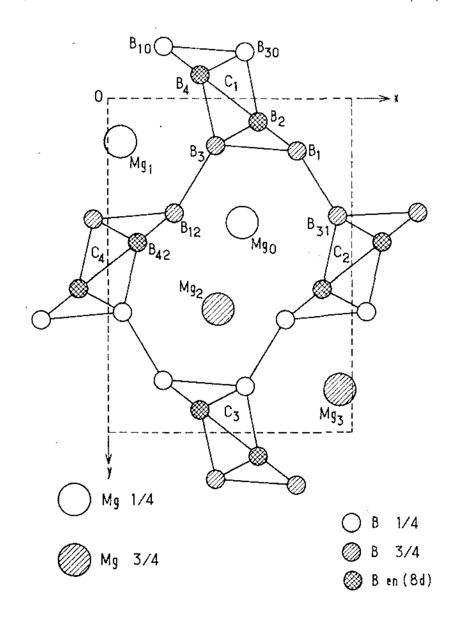
diagrammes sont compatibles avec les groupes d'espace P *nam* et P *na* 2_1. Les paramètres du réseau cristallin :

$$a = 5,464 \pm 0,003\ \text{Å}, \qquad b = 7,472 \pm 0,003\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad c = 4,428 \pm 0,003\ \text{Å}$$

ont été obtenus à partir du spectre Debye-Scherrer par affinement selon une méthode de moindres carrés. La densité expérimentale

$$d_{exp} = 2,495 \pm 0,005,$$

mesurée par une méthode de poussée hydrostatique, implique la présence de quatre motifs MgB_4 dans la maille élémentaire [14].



La mesure des intensités diffractées a été réalisée sur diffractomètre automatique à l'aide du rayonnement K_α du molybdène. Chaque réflexion *hkl* a été intégrée plusieurs fois jusqu'à dépassement d'un seuil de comptage minimal, de manière à obtenir des erreurs statistiques comparables pour l'ensemble des mesures. 325 réflexions indépendantes ont été retenues pour la détermination de la structure, leur intensité a été corrigée du facteur de Lorentz-polarisation.

Les tests statistiques utilisés en vue de préciser l'existence ou non d'un centre de symétrie n'ayant pas été concluants, les calculs ont été poursuivis dans le cas de chacun des deux groupes spatiaux P *na* 2_1 et P *nam*.

Les sections de Patterson suivant l'axe *c* ont permis de placer l'atome de magnésium et deux atomes de bore. Les coordonnées des atomes de bore restants ont alors pu être précisées à partir des sections de Fourier.

Par affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope à l'aide d'une méthode des moindres carrés limitée à l'emploi

TABLEAU

Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique

Atomes	Positions	Coordonnées réduites		
		x	y	z
Mg_1	4 *c*	0,051 (22)	0,136 (41)	1/4
B_{12}	4 *c*	0,275 (55)	0,343 (92)	3/4
B_3	4 *c*	0,441 (54)	0,146 (62)	3/4
B_{42}	8 *d*	0,130 (54)	0,434 (60)	0,442 (00)

Atomes	Positions	Facteurs d'agitation thermique					
		β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mg_1	4 *c*	0,009 (42)	0,003 (19)	0,023 (54)	0,000 (43)	0	0
B_{12}	4 *c*	0,002 (01)	0,001 (19)	0,001 (45)	0,000 (00)	0	0
B_3	4 *c*	0,002 (23)	0,001 (47)	0,005 (24)	0,000 (37)	0	0
B_{42}	8 *d*	0,003 (23)	0,001 (50)	0,003 (43)	0,000 (98)	0,000 (75)	0,000 (24)

des blocs diagonaux, la valeur du coefficient de reliabilité R a été amenée à 0,079 pour le groupe d'espace P $na\,2_1$ et à 0,085 pour le groupe centrosymétrique P *nam*. A ce stade des calculs il n'était donc pas possible de faire un choix entre les deux groupes spatiaux. L'examen des facteurs de corrélation obtenus après des affinements utilisant la matrice complète nous a fait préférer le groupe spatial centrosymétrique P *nam*. Le coefficient de reliabilité R pour les 325 réflexions était alors de 0,078 en agitation thermique isotrope et de 0,046 avec les facteurs d'agitation thermique anisotrope.

La structure cristalline de MgB_4, représentée en projection sur le plan $x\,O\,y$ à la figure, diffère de celles de tous les tétraborures antérieurement étudiés. Elle est caractérisée par l'existence, dans la maille élémentaire, de quatre chaînes d'atomes de bore C_1, C_2, C_3 et C_4 qui se développent suivant l'axe *c* et qui sont reliées entre elles par des liaisons transversales de type $B_3—B_{12}$ ou $B_1—B_{31}$. Les chaînes de bore sont constituées de motifs pyramidaux à base pentagonale assez réguliers, liés par une arête commune. Dans une même chaîne, par exemple C_1, les pyramides ont leurs bases dans un même plan vertical dont la trace sur $x\,O\,y$ est $B_1—B_{10}$ par exemple; leurs sommets situés alternativement de part et d'autre de ce plan se projettent alors en B_3 et B_{30}. Le squelette tridimensionnel ainsi engendré comporte des tunnels parallèles à l'axe *c*, dans lesquels les atomes de magnésium forment des chaînes en zigzag; on note d'ailleurs au tableau l'importance du paramètre β_{33} d'agitation thermique des atomes métalliques insérés.

La longueur moyenne des liaisons B—B à l'intérieur des chaînes de bore à motifs pyramidaux est de 1,787 Å alors que les liaisons interchaînes B—B

ont toutes pour longueur 1,730 Å. Dans les tunnels la plus courte distance bore-magnésium est de 2,392 Å, alors que dans les chaînes d'atomes métalliques la distance magnésium-magnésium est de 3,075 Å et l'angle formé par deux maillons consécutifs voisin de 90° (92°06').

Le trait le plus original de cette structure est sans aucun doute le fait que les chaînes de bore sont constituées de motifs pyramidaux à base pentagonale. Cette configuration pyramidale, qui présente un pseudo-axe de symétrie d'ordre 5 est assez commune dans les borures très riches en bore et dans le bore lui-même; elle n'avait toutefois jamais été signalée dans un borure aussi riche en métal que MgB_4.

(*) Séance du 19 juin 1972.

(1) E. F. Bertaut et P. Blum, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 666.
(2) P. Blum et E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 81.
(3) A. Zalkin et D. H. Templeton, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 391.
(4) V. A. Epel'baum, N. G. Sevast'yanov, N. A. Gurevich et G. S. Zhdanov, *J. Struct. Chem. U. S. S. R*, (trad. angl.), 1, 1960, p. 55.
(5) R. Fruchart et A. Michel, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2953.
(6) A. Chrétien et J. Helgorsky, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 742.
(7) V. Russell, R. Hirst, F. A. Kanda et A. J. King, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 870.
(8) P. Duhart, *Ann. Chim.*, 7 (13), 1962.
(9) S. Andersson et T. Lundström, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 3103.
(10) S. Andersson et J. O. Carlsson, *Acta Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 1791.
(11) T. Lundström et I. Rosenberg, Communication personnelle.
(12) P. Hagenmuller et R. Naslain, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1294.
(13) R. Naslain, J. Etourneau et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 2529.
(14) L. Rabardel, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 1325.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33400 *Talence,*
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides diaryl-1.5 oxo-2 pyrrolidyl-4 carboxyliques.* Note (*) de MM. **Michel Joannic**, **Daniel Humbert** et **Marcel Pesson**, présentée par M. Jacques Tréfoüel.

L'hydrogénation des acétoxy-3 carbéthoxy-4 diaryl-1.5 oxo-2, Δ_{3-4} pyrrolines en présence de triéthylamine et de nickel de Raney permet la préparation des diaryl-1.5 carbéthoxy-4 oxo-2 pyrrolidines *cis* (VI *a*), dont l'hydrolyse acide fournit les acides *cis* (VI *b*). Le traitement des esters *cis* par l'éthylate de sodium donne les esters *trans* (VII *a*), saponifiés en acides *trans* (VII *b*). Remarques sur la préparation récemment décrite de ces derniers par condensation des benzalanilines et de l'anhydride succinique.

Nous avons précédemment montré [1] que l'hydrogénation catalytique (nickel de Raney) des alkyl-5 aryl-1 oxo-2 carbéthoxy-4 Δ_{4-5} pyrrolines (I), conduit, avec de bons rendements, aux alkyl-5 aryl-1 oxo-2 carbéthoxy-4 pyrrolidines *cis* (II), facilement isomérisées en esters *trans* (III) par action des alcoolates alcalins. L'hydrolyse acide des esters (II) ou alcaline des esters (III) permet d'obtenir les acides *cis* et *trans* correspondants.

(I) (II) (III)

pondants. Les pyrrolines (I) sont obtenues par cyclisation, au moyen des alcoolates alcalins, des α arylaminométhylène succinates d'éthyle, eux-mêmes préparés par condensation des amines aromatiques avec les α-acyl succinates d'éthyle.

L'application de cette méthode à la préparation des acides diaryl-1.5 oxo-2 pyrrolidyl-4 carboxyliques est difficile : dans les conditions expérimentales décrites [1], la condensation des amines aromatiques et des α-aroyl succinates, toujours incomplète, ne permet pas de préparer, après action des alcoolates alcalins, les dérivés des diaryl-1.5 oxo-2, Δ_{4-5} pyrrolines avec des rendements satisfaisants.

Nous avons pu obtenir les acides diaryl-1.5, oxo-2 pyrrolidyl-4 carboxyliques à partir des diaryl-1.5 dioxo-2.3 carbéthoxy-4 pyrrolidines (IV), elles-mêmes préparées par réaction des β-arylamino β-arylpropionates d'éthyle et de l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium [2] ou condensation simultanée d'un aldéhyde aromatique Ar′CHO, d'une

amine aromatique $ArNH_2$ et de l'oxaloacétate d'éthyle ([3]). Les dérivés dioxo-2.3 (IV), traités par l'anhydride acétique donnent les dérivés acétoxy-3 (V) des formes énolique (Rdts 80-90 %).

a) $R = —C_2H_5$; *b*) $R = —H$

Il est connu que les alkyl-1 acétoxy-3 oxo-2 carbéthoxy-4, $\Delta_{3\text{-}4}$ pyrrolines sont hydrogénolysées par le platine en milieu acétique, pour conduire aux alkyl-1 oxo-2 carbéthoxy-4 pyrrolidines ([4]). Cette opération est beaucoup plus lente et incomplète avec les alkyl-1 aryl-5 acétoxy-3 oxo-2 carbéthoxy-4 $\Delta_{3\text{-}4}$ pyrrolines ([5]).

Dans le cas des composés diarylés 1.5 (V) étudiés ici, l'hydrogénolyse, selon ce procédé, n'a pas donné de résultats satisfaisants. Elle a pu cependant être réalisée, en utilisant comme catalyseur, le nickel de Raney, l'opération étant conduite dans l'éthanol, à 50-60°, sous une pression d'hydrogène de 20 à 50 kg, en présence d'une mole de triéthylamine, accepteur de l'acide acétique formé. On obtient, dans ces conditions, les diaryl-1.5 carbéthoxy-4 oxo-2 pyrrolidines *cis* (VI *a*) (Rdt 70 à 80 %). L'hydrolyse acide de ces esters fournit les acides *cis* (VI *b*) correspondants.

Par chauffage, à reflux en milieu alcoolique, en présence d'éthylate de sodium, les esters *cis* (VI *a*) sont transformés quantitativement en esters *trans* (VII *a*) difficilement isolables, dont la saponification permet la préparation des acides *trans* correspondants (VII *b*), avec de bons rendements.

Ainsi, l'acétylation de la carbéthoxy-4 dioxo-2.3 diphényl-1.5 pyrrolidine (IV, $Ar = Ar' = C_6H_5$) donne la diphényl-1.5 acétoxy-3 carbéthoxy-4 oxo-2 $\Delta_{3\text{-}4}$ pyrroline (V, $Ar = Ar' = C_6H_5$), F 118° (Rdt 93 %) [([6]), ([7])]; l'hydrogénolyse de cette dernière (73 g), en solution dans l'éthanol (250 cm^3), en présence de nickel de Raney (18 g) et de triéthylamine (34 cm^3), à 55°, sous pression (45-50 kg) fournit (Rdt 71 %), la diphényl-1.5 carbéthoxy-4 oxo-2 pyrrolidine *cis* (VI *a*, $Ar = Ar' = C_6H_5$), F 119°; l'hydrolyse acide ([1]) conduit à l'acide diphényl-1.5 oxo-2 pyrrolidyl-4 carboxylique *cis*, F 232° (Rdt 66 %). Spectre de RMN ([8]) : $C\underline{H}_2$ (3), octuplet centré à δ 2,95.10^{-6} $C\underline{H}$ (4), q. mal résolu, centré à 3,78.10^{-6}; $C\underline{H}$ (5), doublet δ = 5,50.10^{-6}; $JH_4 - H_5$ = 8,5 Hz; H aromatiques : massif centré à 7,28.10^{-6}.

Le chauffage à reflux (3 h), en atmosphère d'azote de l'ester *cis* (VI *a*, Ar = Ar′ = C_6H_5) (22,5 g) dans l'éthanol (75 cm^3), en présence d'éthylate de sodium (0,1 g) fournit l'ester *trans* (VII *a*, Ar = Ar′ = C_6H_5), non isolé, dont la saponification (KOH, température ordinaire) conduit à l'acide diphényl-1.5 oxo-2 pyrrolidyl-4 carboxylique *trans* (VII *b*, Ar = Ar′ = C_6H_5), F 180° (Rdt 90 %) identique au produit déjà décrit [5] : spectre de RMN : [$C\underline{H}_2$ (3) + C$\underline{H}$ (4)] massif δ 3,07.10^{-6}; C$\underline{H}$ (5), doublet δ 5,55.10^{-6}; $JH_4 - H_5$ = 4,5 Hz; H aromatiques massif δ 7,28.10^{-6}.

La méthode est générale : le tableau suivant donne les constantes des matières premières et des acides préparés dans quelques cas. Elle est également applicable lorsque Ar est constitué par un radical cyclanique ou alkyle comme l'indiquent les deux derniers exemples :

		Points de fusion (°C)				
Ar	Ar′	IV	V	VI *a*	VI *b*	VII *b*
p-H_5C_2O—C_6H_4—	C_6H_5	165 [9]	135	115	191	162
C_6H_5	*p*-H_5C_2O—C_6H_4	155	133	97	200	151
C_6H_5	O … H_2C—O (formule)	180	138	135	274	180
C_6H_{11}	C_6H_5	172	80	128	280	170
CH_3	*p*-H_5C_2O—C_6H_4—	135	75	70	168	148

Un travail récent [5] décrit la préparation des acides diphényl-1.5 oxo-2 pyrrolidyl-4 carboxyliques par chauffage prolongé (30 h), dans le benzène, de proportions équimoléculaires de benzalaniline et d'anhydride succinique. Du produit brut de la réaction, seul l'acide *trans* est obtenu après des recristallisations répétées. En reprenant ces conditions expérimentales, nous avons observé que le produit brut de la réaction contient des quantités importantes d'anhydride n'ayant pas réagi : l'acide *trans* n'est finalement obtenu qu'en petite quantité.

Le rendement a pu être sensiblement amélioré par l'emploi de l'acide acétique comme solvant : 21 g d'anhydride succinique (0,21 mole) et 150 cm^3 d'acide acétique sont chauffés 1 h à reflux. Après refroidissement, 27,2 g (0,15 mole) de benzalaniline sont ajoutés et le mélange chauffé 14 h à reflux. Le solvant est évaporé sous vide, le résidu dissous dans une solution de $NaHCO_3$, la solution aqueuse est extraite par le benzène et l'éther, puis acidifiée (HCl). Le précipité essoré donne 29,5 g à 33,7 g (70-80 %) d'un mélange, F $\sim$ 170°, fortement majoritaire en acide *trans*, l'autre constituant étant l'acide *cis* (C. C. M., gel de silice « Merck » F 254, solvant : benzène 90 vol., dioxanne 35 vol., acide acétique 4 vol.). L'acide *trans* pur est obtenu par recristallisation dans l'éthanol, F 180°. On peut

encore améliorer le rendement en estérifiant le mélange brut des acides (éthanol-H_2SO_4 5 %) et soumettant le mélange des esters formés au traitement par EtONa pour isomériser l'ester *cis*. La saponification (KOH) du produit de la réaction donne l'acide *trans* (Rdt 85 %).

Ce procédé, appliqué à divers aniles d'aldéhydes aromatiques, nous a permis de préparer (Rdt 60-80 %) les formes *trans* d'acides diaryl-1.5 oxo-2 pyrrolidyl-4 carboxyliques. Les formes *cis* ne peuvent être obtenues que par la méthode décrite plus haut utilisant l'hydrogénolyse des acétoxy-3 carbéthoxy-4 diaryl-1.5 oxo-2 Δ_{3-4} pyrrolines.

(*) Séance du 29 mai 1972.

(1) M. Pesson, D. Humbert, M. Dursin et H. Techer, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 478.

(2) P. L. Southwick et R. T. Crouch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3413.

(3) R. Schiff et C. Bertini, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 30, 1897, p. 601.

(4) P. L. Southwick, E. P. Previc, J. Casanova Jr et E. H. Carlson, *J. Org. Chem.* 21, 1956, p. 1087.

(5) N. Castagnoli Jr, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 3189.

(6) Les produits décrits ont donné des analyses centésimales satisfaisantes (C, H, N).

(7) Les points de fusion ont été déterminés au banc de Kofler.

(8) Les spectres de RMN ont été obtenus sur appareil « Varian » T 60, solvant $CDCl_3$, référence T. M .S.

(9) J. R. Merchant et V. Srinivasan, *Rec. Trav. Chim.*, 81, 1962, p. 144-155.

Service de Recherches,
Laboratoire Roger Bellon,
159, *avenue du Roule,*
92-*Neuilly,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitutions électrophiles sur les hétérocycles. Réactivité des pôles 3 et 4 des aryl-2 méthyl-5 pyrroles, furannes ou thiophènes.* Note (*) de MM. **Gilbert Dana, Pierre Scribe** et **Jean-Pierre Girault**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude de quelques substitutions électrophiles des aryl-2 méthyl-5 pyrroles, furannes ou thiophènes permet de mettre en évidence d'importants changements de réactivité relative des pôles 3 et 4 de l'hétérocycle (pouvant conduire même à des inversions d'orientation) suivant la nature de l'hétérocycle, du substituant aryl-2 ou des réactifs employés.

Les variations observées peuvent, selon les cas, être dues à des modifications d'effets stériques, électroniques ou même à un changement de nature de l'état de transition.

Le problème de la substitution électrophile sur les hétérocycles aromatiques pentagonaux et plus généralement de la réactivité des composés aromatiques connaît depuis quelques années un important regain d'intérêt. Les études portent par exemple sur la nature de l'état de transition [([1]), ([2])] à caractère σ plus ou moins important ou sur le rôle spécifique des facteurs stériques et électroniques [([3]) à ([10])] dans les problèmes d'orientation.

Toutefois, peu d'études portent sur la réactivité relative des pôles β dans les hétérocycles pentagonaux 2.5 disubstitués ([11]). Dans la présente Note, nous nous proposons de montrer la complexité des règles d'orientation dans les systèmes du type **1**.

β β′

Ar X CH$_3$

1

X = O, S ou NH et Ar = C_6H_5 ou p-Y—C_6H_4

Ce substrat a été choisi en raison de plusieurs avantages. En effet, dans un tel système chacun des pôles β ou β' est soumis à un effet électronique et à une gêne stérique spécifique du groupe voisin. On peut admettre *a priori* que le phényle délocalise mieux la charge $\oplus$ par effet mésomère dans l'état de transition de caractère σ. Toutefois, son encombrement stérique est supérieur et d'ailleurs variable suivant la valeur des paramètres angulaires autour de la liaison pivot ([12]).

Suivant les circonstances et selon que les facteurs électroniques ou stériques auront un rôle prédominant, la substitution se fera plutôt en β ou en β'.

Nous donnerons successivement quelques exemples typiques montrant les variations de réactivité des pôles β et β' conduisant parfois à une inversion de l'orientation de la réaction suivant la nature de l'hétéro-

atome X, puis, pour un même hétéroatome l'inversion d'orientation suivant la nature du substituant Y du groupe aromatique ou simplement suivant le mode opératoire de la réaction.

a. Formylation par le réactif de Vilsmeier et Haack dans le diméthylformamide :

1 *a*	X=NH	$\xrightarrow[80\,\%]{40°}$	**2** *a* : 20 %	**3** *a* : 80 %
1 *b*	X=O	$\xrightarrow[40\,\%]{120°}$	**2** *b* : 80 %	**3** *b* : 20 %
1 *c*	X=S	$\xrightarrow{153°}$	Pas de réaction	

L'examen des conditions expérimentales et des rendements montre la différence de réactivité prévisible entre les divers hétérocycles : pyrrole > furanne > thiophène (> benzène) [déjà connue en ce qui concerne la réactivité du pôle α ([1]), ([3])]. Mais, on peut, surtout noter l'inversion de l'orientation de la réaction entre le pyrrole **1** *a* et le furanne **1** *b*. Ceci peut s'expliquer par l'hypothèse que l'état de transition pour la réaction de substitution du pyrrole (plus réactif que le furanne) est plus voisin de l'état initial (caractère π) donc plus éloigné du complexe σ de Wheland ([1]). Il est alors moins sensible aux différences d'effets électroniques, donc plus sensible aux effets stériques [([1]), ([2])].

b. Acétylation dans le benzène :

1 *b*	X=O,	$SnCl_4$	**4** *b* ([13]) : 55 %	**5** *b* ([14]) : 45 %
1 *c*	X=S,	$SnCl_4$	**4** *c* : 12 %	**5** *c* : 88 %
1 *c*	X=S,	$AlCl_3$	**4** *c* : 72 %	**5** *c* : 28 %

Dans les deux premiers cas, les variations tiennent essentiellement aux modifications des angles θ et θ' qui aggravent l'effet stérique du phényle sur le pôle β dans le thiophène par rapport au furanne, alors que ces différences sont négligeables entre le furanne **1** *b* et le pyrrole **1** *a* ([12]). Contrairement au cas précédent (formylation avec X = NH ou X = O), un changement dans la nature de l'état de transition ne semble pas en cause ([1]). D'ailleurs, en utilisant un catalyseur ($AlCl_3$) donnant un complexe électrophile de plus faible volume moléculaire ([5]) on peut minimiser cet effet stérique et obtenir la cétone **4** *c* prédominante (72 % contre 28 % pour **5** *c*).

Donc même dans ce cas, les effets électroniques demeurent importants et jouent toujours un rôle antagoniste vis-à-vis des effets stériques.

Une intervention spécifique de ces effets électroniques peut être mise en évidence par l'étude de l'acétylation des dérivés suivants :

$$\text{pY-}C_6H_4\text{-furanne-}CH_3 \xrightarrow[SnCl_4,\,C_6H_6]{Ac_2O} (CH_3CO)\text{-furanne} + (COCH_3)\text{-furanne}$$

1 *b*	Y=H	**4** *b* : 55 %	**5** *b* : 45 %
1 *d*	Y=*p*-Cl	**4** *d* : 35 %	**5** *d* : 65 %

Ces variations montrent le rôle spécifique de la conjugaison dans l'activation du pôle β.

L'étude systématique de ces divers facteurs est actuellement en cours d'achèvement.

Les produits formés ont été caractérisés par leurs propriétés physiques et spectroscopiques (RMN, infrarouge, ultraviolet, spectre de masse). Les dosages ont été effectués sur les mélanges bruts des réactions par RMN et CPV. On a vérifié que, dans chaque cas, la réaction est sous contrôle cinétique.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) S. Clémenti et G. Marino, *J. C. S.*, Perkin II, 1972, p. 71.
(2) G. A. Olah et S. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6964.
(3) S. Clémenti et G. Marino, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 4599.
(4) S. Clémenti, P. Linda et G. Marino, *J. Chem. Soc.*, B, 1971, p. 79.
(5) M. Croisy-Delcey, P. Jacquignon et N. P. Buu-Hoï, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1084.
(6) R. Baker, C. Eaborn et R. Taylor, *J. C. S.*, Perkin II, 1972, p. 97.
(7) S. Clémenti, P. Linda et M. Vergoni, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 4667.
(8) N. Gjos et S. Gronowitz, *Act. Chem. Scand.*, 24, 1970, p. 99.
(9) J. P. Kutney, H. W. Hanssen et G. Vijayakumaran Nair, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 3323.
(10) C. F. Candy, R. Alan Jones et P. H. Wright, *J. Chem. Soc.*, série C, 1970, p. 2563.
(11) P. Demerseman, N. P. Buu-Hoï et R. Royer, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 4193; M. C. Rebstoch et C. D. Stratton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, p. 3082; V. Sprio E. Ajello et S. Petruso, *Ann. Chim.* (Roma), 61, nos 7-8, 1971, p. 546.
(12) V. Galasso et G. de Alti, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 4947.
(13) K. E. Schulte, J. Reisch et A. Moch, *Arch. Pharm.*, 295, 1962, p. 627.
(14) F. March, *Comptes rendus*, 134, 1902, p. 843.

Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Université Paris VI,
8, rue Cuvier, 75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Pyrolyse sur alumine de dihydro-2.3 furannes.*

Note (*) de MM. Armand Accary, Yves Infarnet et Jean Huet, présentée par M. Henri Normant.

Les produits obtenus au cours de la pyrolyse sur alumine du méthyl-5 phényl-4 dihydro-2.3 furanne et du diméthyl-2.5 phényl-4 dihydro-2.3 furanne sont étudiés; leur formation peut s'expliquer par l'isomérisation du dihydrofuranne en cyclopropylcétone et par la transformation du dihydrofuranne en furanne.

De nombreux travaux ont montré que le traitement catalytique, photochimique, thermique, de dihydro-2.3 furannes conduisait généralement à l'obtention de composés carbonylés cyclopropaniques et à la formation de cétones ou aldéhydes éthyléniques linéaires [([1]), ([2]), ([3])]. Avec des catalyseurs de déshydrogénation, on trouve à côté des produits furanniques attendus des tétrahydrofurannes, des cétones saturées ([4]) et des dérivés benzéniques ([5]).

TABLEAU I

Alumines (**)	Taux de transformation (%)	Composition du mélange réactionnel (%) (*)					
		(II *a*)	(III *a*)	(IV *a*)	(V)	(VI)	Divers
A	90	7	40	19	7	17	10
B	78	6	14	23	9	19	29
C	100	4	19	11	16	37	13
D	68	0	37	4	12	34	13

(*) $t = 350$°C.

(**) Caractéristiques des alumines :

Surface spécifique (m^2/g) : A, 350; B, 360; C, 200; D, 100; teneur en impuretés (10^{-6}) : A, Na_2O, SiO_2, Fe_2O_3, CaO (> 30 000); B, Na_2O (2 000 à 6 000); SiO_2, Fe_2O_3 (600); C, Na_2O (< 100); SiO_2 (400), Fe_2O_3 (< 100); D, Na_2O (500); SiO_2, Fe_2O_3 (370).

Dans le but de déterminer l'influence des substituants portés par le cycle sur la nature des produits formés, nous avons étudié la pyrolyse sur alumine de dihydro-2.3 furannes substitués. Nous décrivons dans cette Note les résultats obtenus avec le méthyl-5 phényl-4 dihydro-2.3 furanne (I *a*) et avec le diméthyl-2.5 phényl-4 dihydro-2.3 furanne (I *b*).

Les essais ont été effectués dans un microfour à pyrolyse, et tous les produits ont été séparés par chromatographie en phase vapeur. Les résultats obtenus avec le composé (I *a*) sont rassemblés dans le tableau I et ceux obtenus avec le composé (I *b*) dans le tableau II. L'alumine B a été traitée par l'acide nitrique selon la méthode indiquée par Evans ([6]).

TABLEAU II

Alumines	Taux de transformation (%)	Composition du mélange réactionnel (%) (*)				
		(IV *b*)	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)
A	78	58	0	11	0	31
B	79	44	0	12	11	33
C	70	28	6	31	10	25
D	79	40	5	17	11	27

(*) $t = 300°C$.

Dans les produits de pyrolyse des deux dihydrofurannes on constate l'absence de tétrahydrofurannes et dans le cas de la pyrolyse du dihydrofuranne (I *b*) l'absence du cyclopropane (II *b*) et du furanne (III *b*). La réaction dépend donc de la nature du substituant R, hydrogène ou groupe méthyle : la plupart des produits formés s'expliquent par l'équilibre dihydrofuranne (I) ⇌ cyclopropanne (II) et par la transformation du dihydrofuranne en furanne.

(Ia) R = H
(Ib) R = CH_3

(IIa) R = H
(IIb) R = CH_3

(IIIa) R = H
(IIIb) R = CH_3

$R-CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)-CO-CH_3$

(IVa) R = H
(IVb) R = CH_3

(V)

(VI)

ÉQUILIBRE DIHYDROFURANNE (I) ⇌ CYCLOPROPANE (II). — Les cyclopropanes (II *a*) et (II *b*) donnent respectivement par hydrogénation les cétones saturées (IV *a*) et (IV *b*); l'hydrogénation partielle de cétones α-cyclopropaniques a déjà été signalée ([7]) et par ailleurs nous avons montré que ces cétones ne se forment pas au cours de la pyrolyse des tétrahydrofurannes.

Les cétones éthyléniques (IX), (X), (XI), proviennent de l'ouverture du cyclopropane (II *b*) non isolé. La cétone (IX) résulte d'une transposition sigmatropique dans laquelle les groupes méthyle et acétyle sont en position *cis* [([3]), ([8])]. De même, les cétones éthyléniques conjuguées (X) et (XI) résultent de l'isomérisation du cyclopropane (II *b*); on peut noter que de telles isomérisations ont déjà été signalées [([1]), ([10])].

La présence des méthylnaphtalènes (V, VI) dans le mélange réactionnel, résultant de la pyrolyse du dihydrofuranne (I *a*) n'est pas encore complètement expliquée. Remarquons que ces produits se retrouvent dans la pyrolyse du cyclopropane (II *a*) et que les alumines les plus acides (C, D) favorisent leur formation.

$CH_2{=}CH-CH_2-CH(C_6H_5)-CO-CH_3$ (IX)

$C_2H_5-CH{=}C(C_6H_5)-CO-CH_3$ (X) : Z ; (XI) : E

L'équilibre dihydrofuranne (I *a*) ⇌ cyclopropane (II *a*) a été confirmé en pyrolysant la cétone (II *a*) sur alumine; les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

Catalyseur	Taux de transformation (%)	Composition du mélange réactionnel (%) (I *a*)	(III *a*)	(IV *a*)	(V)	(VI)	Divers
Alumine A........	97	5	19	13	11	34	18

TRANSFORMATION DU DIHYDROFURANNE (I). — Le furanne (III *a*) provient de la déshydrogénation du dihydrofuranne (I *a*); un résultat analogue avait déjà été observé au cours du traitement du méthyl-2 dihydro-4.5 furanne sur pyrex ([11]). Nous avons vérifié également la déshydrogénation sur pyrex du composé (I *a*) en furanne (III *a*). La formation de la cétone (VIII) s'explique par l'isomérisation du dihydrofuranne (I *b*) suivie d'une transposition sigmatropique de la cyclopropylcétone correspondante :

(Ib) → [VII] → cyclopropane (CH_3, $CO-CH_3$, C_6H_5) → $CH_2{=}CH-CH(C_6H_5)-CH_2-CO-CH_3$ (VIII)

CONCLUSION. — L'absence de furanne (III *b*) est à rapprocher de la présence des cétones éthyléniques (IX), (X), (XI) issues du cyclopropane (II *b*) non isolé. De même, lorsque le cyclopropane (II *a*) se forme on observe simultanément la présence de furanne (III *a*) et l'absence des cétones résultant de l'ouverture du cyclopropane (II *a*). Dans l'équilibre dihydro-

furanne ⇌ cyclopropane les produits formés s'expliquent donc par une compétition entre l'ouverture du cyclopropane et la transformation du dihydrofuranne en furanne.

Les composés mentionnés ont été caractérisés par spectrographie de masse, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. Des échantillons authentiques de comparaison de ces produits ont été préparés. Les analyses élémentaires ont donné des résultats satisfaisants.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) D. M. Aten Armitage et C. L. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2437.
(2) Nguyen Thoai, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 225; J. Wiemann, N. Thoai et F. Weisbuch, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2187.
(3) P. Scribe, M. R. Monot et J. Wiemann, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 5157.
(4) N. I. Shuikin, I. F. Bel'skii et R. A. Karakhanov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 147, 1962, p. 119; *Chem. Abstr.*, 58, 1963, p. 11304; *Ibid.*, 138, 1961, p. 1136; *Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 27253.
(5) J.-P. Girault, P. Scribe et G. Dana, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2279.
(6) D. D. Evans et C. W. Shoppee, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 540.
(7) R. Fraisse-Jullien, C. Fréjaville et V. Toure, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4444.
(8) R. M. Roberts et R. G. Landolt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2281.
(9) C. L. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 3002.
(10) G. Combaut et L. Giral, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3258.
(11) G. J. Baumgartner et C. L. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2440; Ch. Sh. Kadyrov, *Uzbeksk Khim. Zh.*, 83, n° 3, 1962, p. 6; *Chem. Abstr.*, 58, 1963, p. 4433 *e*.

Département de Chimie organique,
Université Claude Bernard,
E.S.C.I.L.,
Laboratoire de Chimie organique IV,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de spiropyrannes en série benzodithiolique par condensation dipolaire du benzo-4.5 thiadiazole-1.2.3 sur des thio-2 coumarines.* Note (*) de MM. **Pierre Appriou** et **Robert Guglielmetti**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition dipolaire du benzo-4.5 thiadiazole-1.2.3 sur des thio-2 coumarines diversement substituées constitue une nouvelle méthode d'accès aux composés spiropyranniques en série benzodithiolique. Elle permet également une substitution en position 4 inaccessible par les méthodes classiques à partir des aldéhydes salicyliques.

Il apparaît dans la littérature, que le benzo-4.5 thiadiazole-1.2.3 (**1**), sous l'action de la chaleur à 200°C, se décompose et par perte d'azote conduit à un dipôle-1.3 qui réagit en particulier avec les liaisons de type C=S [(1), (2)]. Ainsi dans le but de synthétiser des spiropyrannes (**3**) en série benzodithiolique nous avons pensé à utiliser l'addition dipolaire du benzothiadiazole sur des thio-2 coumarines diversement substituées (**2**), dans des conditions expérimentales voisines de celles décrites [(1), (2)].

R_3 R_4 R_5 R_6 R_7 R_8 — 200-210° tétraline — $+ N_2 \uparrow$

(1) (2) (3)

Cette réaction est intéressante à plus d'un titre : elle permet tout d'abord d'accéder à la série des spiropyrannes benzodithioliques non encore synthétisés au moment où nous avons commencé ce travail. Tout récemment des auteurs russes (3) se sont intéressés également à ce type de composés et ont obtenu des mérocyanines par condensation de sels de méthyl-2 benzodithiolium-1.3 sur des aldéhydes de type salicylique.

Cette méthode de condensation désormais classique [(4), (5)] ne permet pas d'obtenir de spiropyranne substitué en position 4 dans diverses séries déjà étudiées. Par condensation dipolaire, l'obtention d'un dérivé spiropyrannique substitué en position 4 est possible, il suffit de choisir judicieusement la thio-2 coumarine de départ. Cependant, dans le cas de certains substituants, notamment pour le groupement NO_2 en position 6 sur le noyau benzopyrannique, notre méthode s'est avérée défaillante; ceci est probablement dû à l'effet électronique accepteur qui diminue la polarisabilité de la liaison C=S du substrat thio-2 coumarinique. Nous essayons actuellement de trouver les conditions favorables à l'obtention

de dérivés spiropyranniques nitrés. Signalons, d'autre part, que nous n'avons pu obtenir ni le spiropyranne, ni la mérocyanine correspondants à la thio-2 coumarine non substituée ($R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = R_8 = H$).

Résultats expérimentaux.

Tableau I

Spiropyrannes benzodithioliques

Composé	Rdt (%)	F (°C) (solvant de recristallisation)	Formule brute	Analyses Calc. %	Analyses Tr. %
3 *a*	51	116-117°	$C_{16}H_{12}OS_2$	C 67,60	C 67,58
$R_3 = CH_3$		(MeOH—Et—C(=O)—Me)		H 4,57	H 4,28
				S 22,53	S 22,60
3 *b*	58	178-180°	$C_{17}H_{14}O_2S_2$	C 64,96	C 65,04
$R_3 = CH_3$		($EtOH—CHCl_3$)		H 4,45	H 4,38
$R_8 = OCH_3$				S 20,38	S 20,19
3 *c*	55	141-143°	$C_{16}H_{12}OS_2$	C 67,60	C 67,68
$R_4 = CH_3$		(EtOH)		H 4,57	H 4,29
				S 22,53	S 22,49
3 *d*	62	173-175°	$C_{17}H_{14}O_2S_2$	C 64,96	C 64,87
$R_4 = CH_3$		($EtOH—CHCl_3$)		H 4,45	H 4,49
$R_7 = OCH_3$				S 20,38	S 20,26
3 *e*	65	80°	$C_{23}H_{16}O_2S_2$	C 71,13	C 70,80
$R_4 = C_6H_5$		(décomposition)		H 4,12	H 4,30
				S 16,50	S 16,13

Tous les autres groupements non spécifiés sont des hydrogènes.

Les caractéristiques spectroscopiques (RMN et ultraviolettes) rendent compte d'une structure spiropyrannique et sont assez proches de celles observées avec les spiropyrannes benzothiazoliniques homologues ([6]).

Partie expérimentale. — Le benzo-4.5 thiadiazole-1.2.3 a été obtenu selon un mode opératoire connu ([7]).

Coumarines et thio-coumarines. — Les coumarines substituées en position 3 par un groupement méthyle ont été préparées par une méthode décrite ([8]).

Les coumarines substituées en position 4, soit par un groupement méthyle, soit par un groupement phényle, ont été préparées par condensation d'un phénol et d'un ester β-cétonique, en présence d'un déshydratant selon des méthodes décrites [([9]) à ([12])].

Les thio-2 coumarines ont été obtenues par action de P_4S_{10} [13] dans le xylène à l'ébullition sur les coumarines correspondantes. Elles ont été purifiées par chromatographie sur colonne d'alumine désactivée par 5 % d'eau, en utilisant le benzène comme éluant.

TABLEAU II

Caractéristiques spectroscopiques des spiropyrannes benzodithioliques

Composé	RMN δ (10^{-6}), multiplicité, J (Hz)	Ultraviolet λ_{max} (nm) (log ε) Dioxanne		Éthanol	
3 *a*	$R_3 = CH_3$ 2,20 D (1,5)	247	(4,38)	218 *e*	(4,88)
	$R_4 = H$ 6,45 Q (1,5)	257	(4,28)	232,5	(5,22)
	1 massif H aromatiques (8 H)	263	(4,23)	268	(4,15)
	6,70-7,50	283	(3,93)	282	(4,03)
		306	(3,75)	305	(3,78)
3 *b*	$R_3 = CH_3$ 2,20 D (1,5)	247	(4,30)	218 *e*	(4,57)
	$R_4 = H$ 6,40 Q (1,5)	255,5	(4,22)	232	(4,67)
	$R_8 = OCH_3$ 3,65 S	262	(4,17)	277	(4,00)
	1 massif H aromatiques (7 H)	267	(4,12)	287	(3,80)
	6,50-7,30	277,5	(4,06)	300	(3,89)
		292	(3,91)		
3 *c*	$R_3 = H$ 6,17 Q (1,5)	247	(4,34)	217	(4,42)
	$R_4 = CH_3$ 2,18 D (1,5)	257	(4,15)	234	(4,90)
	1 massif H atomatiques (8 H)	264 *e*	(4,10)	262	(4,35)
	6,65-7,35	280	(3,89)	277	(4,29)
		306	(3,66)	306	(4,07)
3 *d*	$R_3 = H$ 6,03 Q (1,5)	247	(4,33)	218	(4,44)
	$R_4 = CH_3$ 2,10 D (1,5)	257	(4,20)	235	(4,60)
	$R_7 = OCH_3$ 3,70 S	263	(4,12)	277	(3,90)
	1 massif H aromatiques (7 H)	295	(3,94)	292	(3,91)
	6,35-7,40	310	(3,99)	307	(3,93)
3 *e*	$R_3 = H$ 6,20 S	247	(4,49)	217	(4,57)
	$R_4 = C_6H_5$ 7,35 S	250	(4,50)	234	(4,65)
	$R_7 = OCH_3$ 3,70 S	256	(4,40)	287	(3,90)
	1 massif H aromatiques (7 H)	262	(4,18)	298	(3,96)
	6,40-7,30	287	(3,87)	310	(3,95)
		307	(3,95)		

e : épaulement.

Spiropyrannes. — Dans un ballon de 100 cm³, équipé d'un réfrigérant, on place 0,01 mole de thio-2 coumarine en solution dans 20 cm³ de tétraline. On ajoute alors 0,01 mole de benzo-4.5 thiadiazole-1.2.3 (1,36 g) et l'on porte à l'ébullition à 207°C pendant 15 mn. On chasse la tétraline sous vide. Le résidu est repris par un mélange benzène-éther de pétrole (7 : 3) et chromatographié sur une colonne d'alumine activée. Le composé spiro-

pyrannique formé est élué le premier avec développement d'une coloration bleu-violet, ensuite on récupère la thio-2 coumarine qui n'a pas réagi.

Il se forme également dans la réaction du thiétanne par autocondensation du dipôle-1.3 intermédiaire, obtenu par décomposition du benzo-4.5 thiadiazole-1.2.3, sa séparation d'avec le spiropyranne est quelquefois difficile.

(*) Séance du 19 juin 1972.

(1) R. Huisgen et V. Weberndörfer, *Experientia*, 17, 1961, p. 566.

(2) J. M. Decrouen, *Thèse*, Caen, 1968.

(3) L. Ye Nivorozkhin, N. S. Loseva et V. I. Minkin, *Khimiya Geterot. Soed*, 3, 1972, p. 318.

(4) R. Guglielmetti et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2824.

(5) A. Samat, R. Guglielmetti et J. Metzger, *Helv. chim. Acta* (sous presse).

(6) R. Guglielmetti, *Thèse Sciences*, Marseille, 1967.

(7) P. Jacobson et H. Janssen, *Ann. chem.*, 277, 1893, p. 218.

(8) E. Cingolani, A. Schiavello et C. Sebastiani, *Gazz. chim. ital.*, 83, 1953, p. 647.

(9) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 28, 1875, p. 11.

(10) E. H. Woodruff, *Organic Syntheses*, 24, 1944, p. 69.

(11) A. Russel et J. R. Frye, *Organic Syntheses*, 21, 1941, p. 22.

(12) A. A. Shamshurin, *Chem. Abstr.*, 35, 1941, p. 3994.

(13) R. Mayer, W. Broy et R. Zahradruk, *Adv. Heterocyclic. Chem.*, 8, 1967, p. 219.

Laboratoire
de Synthèse organique,
Université de Bretagne Occidentale,
6, avenue Victor-Le-Gorgeu,
29200 Brest, Finistère.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la vitesse du son dans les sulfates de sodium, de rubidium et de césium.* Note (*) de MM. **Lucien Denielou**, **Jean-Pierre Petitet** et **Christophe Tequi**, présentée par M. Georges Chaudron.

La détermination de la vitesse du son est faite par une méthode impulsionnelle dont le principe a déjà été décrit ([1]). Elle consiste à comparer les temps de parcours d'une impulsion ultrasonore de 4 MHz dans le sel et dans un étalon constitué d'une longueur variable d'eau mesurée avec précision. Les valeurs utilisées pour la vitesse du son dans l'eau sont celles de Hubbard et Loomis ([2]).

Les modifications apportées à cette méthode ont été brièvement citées dans une Note précédente ([3]).

Les résultats ont été traités par une méthode des moindres carrés sur un ordinateur « C.I.I. » 10070.

Na_2SO_4. — Le produit utilisé [« Prolabo » à 99 % de Na_2SO_4, 10 H_2O (n° 28.117)] a été chauffé au-dessus de son point de fusion pendant 24 h pour éliminer l'eau.

12 mesures ont été faites pour un petit parcours dans le sel entre 947 et 1161°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ ([3]) de 11 ns.

11 mesures ont été faites pour un parcours supérieur de 30 mm dans le sel entre 966 et 1165°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ ([3]) de 6 ns.

La forme retenue pour exprimer la vitesse du son en fonction de la température, compte tenu de l'étroitesse de la plage étudiée est

$$U = U_F [1 + A (T - T_F) + B (T - T_F)^2],$$

où U_F est la vitesse du son dans le sel à la température de fusion T_F :

$$U_F = 2\,069 \text{ m.s}^{-1},$$

$$T_F = 882°\text{C} \ ([5]),$$

$$A = -\ 0,597.10^{-3},$$

$$B = \ 0,762.10^{-6}.$$

Rb_2SO_4. — Le produit utilisé [« Koch-Light », 8 598 h à 99,9 % de sulfate de rubidium (B, n° 24.496)] a été chauffé pendant quelques heures au-dessus de son point de fusion pour éliminer toute trace d'eau ou impuretés volatiles.

10 mesures ont été faites pour un petit parcours dans le sel entre 1109 et 1191°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ [3] de 4 ns.

9 mesures ont été faites pour un parcours supérieur de 30 mm dans le sel entre 1111 et 1187°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ [3] de 19 ns.

La forme retenue pour exprimer la vitesse du son en fonction de la température est la même que pour Na_2SO_4 :

$$U_F = 1348 \text{ m.s}^{-1},$$
$$T_F = 1066°C \ (^5),$$
$$A = -0{,}394.10^{-3},$$
$$B = 0{,}142.10^{-6}.$$

Cs_2SO_4. — Le produit utilisé [« Koch-Light » (8145 h) à 99,9 % de sulfate de césium (Batch n° 34.878)] a été chauffé pendant quelques heures au-dessus de son point de fusion pour éliminer toute trace d'eau ou impuretés volatiles.

11 mesures ont été faites pour un petit parcours dans le sel entre 1046 et 1156°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ [3] de 5 ns.

13 mesures ont été faites pour un parcours supérieur de 30 mm dans le sel entre 1044 et 1165°C, donnant un temps de passage qui a été lissé avec un écart type empirique σ [3] de 5 ns.

La forme retenue pour exprimer la vitesse du son en fonction de la température est la même que pour Na_2SO_4 et Rb_2SO_4 :

$$U_F = 1176 \text{ m.s}^{-1},$$
$$T_F = 1001°C \ (^4),$$
$$A = -0{,}380.10^{-3},$$
$$B = -0{,}052.10^{-6}.$$

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) PETIT et BLANC, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 4, 1967, n° 3, p. 183.
(2) HUBBARD et LOOMIS, *Phil. Mag.*, 7e série, 5, n° 33, juin 1928.
(3) DENIÉLOU, PETITET et TÉQUI, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1865.
(4) DENIÉLOU, FOURNIER, PETITET et TÉQUI, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1854.
(5) DENIÉLOU, FOURNIER, PETITET et TÉQUI, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1577.

Laboratoire Thermodynamique du Liquide Salin,
Université Paris VI,
Tour 16, 4e étage,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conformations de chlorodioximes et de chloro-oximes d'α-dicétones*. Note (*) de MM. **Claude Pigenet**, **Joseph Armand** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un examen des moments électriques de diverses chlorodioximes et chloro-oximes d'α-dicétones a permis de préciser la conformation de ces molécules.

De nouveaux résultats obtenus par Exner [(1), (2)] et dans le présent travail nous ont incités à reprendre le problème posé par la conformation de chlorodioximes ClC(NOH) — C(NOH) R et de chloro-oximes d'α-dicétones ClC(NOH) — COR, qui avait été déjà examiné dans une précédente étude (3).

Les moments électriques déterminés dans ce travail (en solution benzénique ou dioxannique, à 25°, pour $P_E + P_A = R_D$) sont indiqués dans le tableau I.

Tableau I

Composé	μ (benzène	μ (dioxanne)
Camphre	3,03 D	–
Camphre-oxime	1,12	–
Dichloro-4.6 1H-benzoxazine-2.3 (a)	3,35	–
Hydroximino-2 bornanone-3 E (b)	–	3,40 D
Hydroximino-3 bornanone-2 E (b)	–	3,59

(a) Produit préparé par G. Pifferi [*cf.* (4)].
(b) Composés synthétisés par A. Daniel (5).

Admettant, comme c'est le cas pour la formaldoxime (6), les deux acétaldoximes E et Z (7) et les benzaldoximes E et Z (8), que les groupes C=NOH des chlorodioximes et des chloro-oximes d'α-dicétones ont une forme antipériplanaire, deux conformations, (N'Y")-*cis* et (N'Y")-*trans* (Y"=N" ou O"), sont possibles pour les molécules ClC(N'OH)—C(N"OH) R et ClC(N'OH)—CO"R.

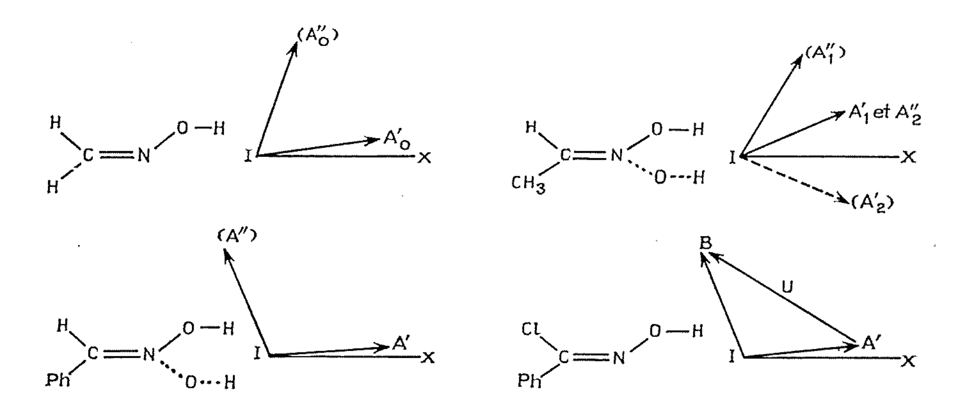
1. Le calcul des moments des formes *cis* et *trans* (C et T) des chlorodioximes requiert la connaissance des vecteurs **μ**(CH=NOH) et le moment résultant **U** = **μ**(ClC=N')—**μ**(C = N'); celui des moments des conformations correspondantes des chloro-oximes d'α-dicétones la connaissance des termes **μ**(RCHO), **U** et du terme d'interaction $\mathcal{M}$ dû à la participation des schémas de valence $O-\overset{+}{N}'-C'=C''-\overset{-}{O}''$ et $\overset{+}{O}'=N'-C'=C''-\overset{-}{O}''$.

Des deux directions possibles indiquées par la spectroscopie en microondes pour le moment (0,46 D) de la formaldoxime (6), seule la direction $\mathbf{IA}'_0$ indiquée sur la figure permet d'expliquer les moments [0,89 (7) et 1,12 D]

observés pour l'acétoxime et la camphre-oxime : **x** désignant un vecteur unitaire supporté par l'axe C=N,

$$\mathbf{IA}'_0 + [\boldsymbol{\mu}(\mathrm{Me_2CO})-\boldsymbol{\mu}(\mathrm{H_2CO})].\mathbf{x}=0{,}86 \text{ D},$$
$$\mathbf{IA}'_0 + [\boldsymbol{\mu}(\text{camphre})-\boldsymbol{\mu}(\mathrm{H_2CO})].\mathbf{x}=1{,}15 \text{ D}$$

(avec $\mathbf{IA}''_0$ on obtiendrait 0,70 et 0,95 D, respectivement).



Comme on doit avoir sensiblement :

$$\boldsymbol{\mu}(\mathrm{MeCH{=}NOH})=\boldsymbol{\mu}(\mathrm{H_2C{=}NOH}) + \boldsymbol{\mu}(\mathrm{MeCH{=}O})-\boldsymbol{\mu}(\mathrm{H_2CO})$$

on doit retenir les solutions $\mathbf{IA}'_1$ et $\mathbf{IA}''_2$ indiquées par la spectroscopie en micro-ondes pour les vecteurs **μ**(acétaldoxime E) et **μ**(acétaldoxime Z), égaux respectivement à 0,94 et 0,85 D [7].

La solution *unique* **IA′** représente les deux vecteurs (0,87 et 0,85 D) **μ**(benzaldoxime E) et **μ**(benzaldoxime Z) : ce n'est qu'à cette condition que l'on peut avoir **μ**(E) — **μ**(Z) perpendiculaire à l'axe C=N et pratiquement nul comme l'indique le fait que les moments (1, 19 et 1,18 D) des *p*-chlorobenzaldoximes E et Z sont égaux [8] : ajoutant au vecteur $\mathbf{IA}'_0$ le moment mésomère **m**(Ph—CH=N), ∼ 0,4 D [4], on trouve **IA′** = 0,85-0,87 D (et en aucun cas **IA″**), faisant avec l'axe Ph—C un angle égal à —53°. Il résulte de ceci que l'on ne peut par une analyse des moments électriques utilisant les vecteurs **IA′** = **μ**(E) = **μ**(Z) préciser la configuration stéréoisomère (E ou Z) du seul stéréoisomère connu (F 50°) du chlorure de benzhydroxamoyle dont le moment, 1,61 D [1], placé suivant **IB** [9], fait avec l'axe Ph—C un angle de + 59° calculé à partir de celui, égal à 1,54 D [1], du chlorure de *p*-chlorobenzhydroxamoyle. Exner [[1], [10]], après comparaison des moments des chlorures de benzhydroxamoyle $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C (Cl)=NOH}$ (X = H, Cl ou NO_2) avec ceux calculés pour les quatre structures planes (E, *ap*), (E, *sp*), (Z, *ap*) et (Z, *sp*) en utilisant une systématique de moments de liaison, a retenu le modèle

(E, *ap*). Une étude du spectre de résonance magnétique nucléaire du chlorure de benzhydroxamoyle appuie la configuration Z (syn-Cl) et l'examen du moment la conformation *ap* [8] : le moment des structures (E, *sp*) et (Z, *sp*) dépasserait d'environ 0,5 D la valeur, 4,01 D [4], observée pour la chloro-4 1 H-benzoxazine-2.3 de structure (E, *sp*) imposée.

A partir des moments **IA′** des benzaldoximes E et Z et du moment **IB** du chlorure de benzhydroxamoyle on calcule **U**(benzène) = 2,0 D [**U**(dioxanne) atteindrait 2,4 D [8]]. L'analyse du moment, dont la direction est obtenue par examen de celui de son dérivé chloro-6, de la chloro-4 1 H-benzoxazine-2.3 conduit à **U**(benzène) $\sim$ 1,8 D. Un moment d'interaction $\mathcal{M}$ d'environ 0,5 D permet d'expliquer les moments observés pour les hydroximino-2 bornanone-3 E et hydroximino-3 bornanone-2 E, supposées de conformation *ap*, à condition de prendre comme éléments de calcul $\mu(C=O) = \mu(\text{camphre-quinone})/2\cos 30^\circ) = 2{,}8$ D [11], $\mu(C{=}NOH) = 1{,}0$ D déduit du moment de la camphre-oxime.

2. Les moments trouvés pour les chlorodioximes étudiées et pour la dichlorodioxime Z′Z″ suggèrent que ces dérivés ont surtout une conformation T flexible. Sous condition de négliger l'effet du dioxanne (certainement petit), de tenir compte de la flexibilité thermique du système HON=C′—C″=NOH et d'ignorer la libration autour de la liaison C′—C″ qui a une faible influence sur le moment calculé [3], on obtient les résultats consignés ci-dessous par application des équations

$$\overline{\mu(C)^2} = V^2 + 2M^2\sin^2\theta.(1+p^2) - 4V_y.M\sin\theta.p,$$
$$\overline{\mu(T)^2} = V^2 + 2M^2\sin^2\theta.(1-p^2),$$

où

$$\mathbf{V} = \mathbf{U} + \mu(C'{=}N'{-}O') + \mu(C''{=}N''{-}O''),$$
$$\mu(C{=}N{-}O) = \mu(RCH{=}NOH) - \mathbf{M} \qquad [\mathbf{M} = \mu(H{-}O) = 1{,}4\ D],$$

V_y = projection de **V** sur un axe perpendiculaire à C′—C″,

$$\theta = (180^\circ - NOH) = 77^\circ \quad [6],$$

$p = (\sin\varphi_m)/\varphi_m$, φ_m désignant la valeur commune, 40° [3], des amplitudes d'oscillation *moyennes* des deux dipôles M autour de leurs axes N—O respectifs.

TABLEAU II

Chlorodioximes	M (C) [a]	M (T) [a]	μ (dioxanne)
ClC(NOH)—C(NOH)H E′ E″	1,3; (1,2)	2,1; (1,9)	2,13 D
ClC(NOH)—C(NOH)H Z′ E″	1,5; (1,2)	2,2; (2,0)	1,80
ClC(NOH)—C(NOH)Me Z′ E″	1,0; (0,9)	2,6; (2,4)	2,05
ClC(NOH)—C(NOH)Ph Z′ E″	1,0; (0,8)	2,5; (2,3)	1,95
ClC(NOH)—C(NOH)Cl Z′ Z″	3,0; (3,0)	0,9; (0,0)	1,38

[a] Les valeurs entre parenthèses ont été calculées en supposant $\varphi'_m = \varphi''_m = 0^\circ$.

Pour la dichlorodioxime Z′Z″, la forme plane T étant défavorisée par deux répulsions (Cl, paire libre de l'azote) la forme d'équilibre serait sans doute *trans*-gauche, définie par un angle de torsion de la liaison C′—C″ d'environ 50°.

3. Le moment calculé des deux chloro-oximes d'α-dicétones étudiées dépend peu de l'amplitude d'oscillation φ'_m, mais est plus sensible à la valeur (0,5 ou 0,0 D) adoptée pour le terme $\mathcal{M}$. Les moments observés pour ClC(NOH)—COMe et ClC(NOH)—COPh, de configuration Z [12], indiquent que ces composés possèdent essentiellement la conformation T :

ClC(NOH)—COMe : M(C) = 1,2 (ou 0,9), M(T) = 4,0 (ou 4,4), μ (dioxanne) = 4,23 D;

ClC(NOH)—COPh : M(C) = 1,4 (ou 1,5); M(T) = 4,9 (ou 4,5); μ (dioxanne) = 4,47 D.

(Les valeurs inscrites entre parenthèses ont été calculées en supposant : $\mathcal{M}$ = 0,0 D.)

(*) Séance du 19 juin 1972.

(1) A. Battaglia, A. Dondoni et O. Exner, *J. Chem. Soc.*, Perkin II (sous presse).
(2) A. Dondoni et O. Exner, *J. Chem. Soc.*, Perkin II (sous presse).
(3) C. Pigenet, J. Armand et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2124.
(4) H. Lumbroso et G. Pifferi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3401.
(5) A. Daniel, *Thèse Doct. Spécialité de Chimie*, Montpellier, 1967.
(6) M. H. K. Pillai, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 179.
(7) R. S. Rogowski et R. H. Schwendeman, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 397.
(8) Mme J. Barassin, J. Armand et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3409.
(9) La solution **IB′** symétrique de **IB** par rapport à l'axe Ph—C, retenue dans la référence (5), doit être abandonnée (1), ne permettant pas d'expliquer la grandeur et la direction (déterminée dans ce travail) du moment de la chloro-4 1H-benzoxazine-2.3.
(10) O. Exner, *Coll. czechoslov. chem. Commun.*, 30, 1965, p. 652.
(11) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.
(12) J. Armand, P. Souchay et P. Valentini, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4585.

Académie de Paris,
Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie générale,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Nouveaux progrès dans la purification électrolytique du cuivre et obtention de monocristaux de conductibilité électrique élevée à* 4,2 K. Note (*) de MM. François Blanié et Jacques Le Héricy, présentée par M. Georges Chaudron.

La purification électrolytique du cuivre de haute pureté 99,999 % nous a permis de préparer des monocristaux ayant un rapport de résistivité résiduelle de 9 000, à partir de cathodes de cuivre obtenues par extraction électrolytique d'une solution de nitrate. Par la méthode de l'anode soluble, ce rapport a été porté à 15 000 environ, sur des monocristaux ayant alors une teneur en fer de l'ordre de 10^{-8}.

Les résultats rapportés dans cette Note concernent l'élimination des traces de fer ($0{,}5.10^{-6}$ poids) dans le cuivre de haute pureté 99,999 %, dont le rapport de résistivité résiduelle RRR $= \rho_{293\,K}/\rho_{4,2\,K}$ est de l'ordre de 2 000 à l'état monocristallin. Cette purification doit être effectuée préalablement à l'application de la méthode de la zone fondue, car le fer est une impureté inverse qui se ségrège difficilement en tête du lingot [1]. Dans une Note antérieure [2], la comparaison des procédés électrolytiques d'une part, et des techniques d'échange d'ions sur résine associées à l'électrolyse d'autre part, s'est montrée à l'avantage de la simple méthode électrolytique. Nous avons donc poursuivi nos recherches sur l'électrolyse en milieu nitrate en faisant appel, soit à l'extraction, soit au raffinage par anode soluble.

Rappelons que nous avons utilisé les solutions de nitrate de préférence aux solutions de sulfate pour éviter tout risque de pollution des cathodes par le soufre. Le nitrate, éventuellement occlus, présente en effet l'avantage d'être facilement décomposé lors de la fusion des cathodes sous vide dans un creuset de graphite. Les conditions adoptées pour l'extraction électrolytique du cuivre correspondent à celles utilisées par Cuypers [3] dans son schéma analytique du dosage des impuretés dans le cuivre par radioactivation. Nous avons vérifié, par des essais traceurs avec du fer radioactif $^{59}Fe^*$, que la totalité du fer reste en solution lors de l'électrolyse d'une solution acide de nitrate de cuivre (13 g Cu/l) pour une différence de potentiel de 2,5 V entre électrodes de platine.

L'électrolyte est préparé par attaque du cuivre de haute pureté 99,999 % par de l'acide nitrique concentré de pureté analytique (produit « Merck », ou « R. P. »). L'excès d'acide est chassé au besoin par ébullition, pour que l'acidité des solutions finalement électrolysées soit 0,2 N environ. D'une façon générale, l'électrolyte subit une purification préliminaire par une électrolyse sous 1,8 V entre électrodes de platine pour déposer à la cathode les impuretés plus nobles que le cuivre (argent, or, mercure, etc.). Cette électrolyse, d'une heure pour les solutions à 20 g Cu/l, et de 10 à 15 h pour

les solutions à 100 g Cu/l, est réglée pendant un certain temps pour n'entraîner qu'un faible dépôt de cuivre. L'extraction électrolytique du cuivre a lieu ensuite sous une différence de potentiel de 2,3 à 2,5 V et une intensité de 0,3 à 0,5 A avec une anode en alliage Pt-Ir (fil ou panier). La cathode est constituée, suivant les densités de courant désirées, de un ou plusieurs fils de cuivre 99,999 % ou de cuivre de zone fondue. Des feuilles laminées ont également été utilisées pour obtenir de faibles densités de courant. Nous arrêtons l'électrolyse lorsque 60 à 70 % du cuivre de la solution ont été extraits. Le dépôt présente fréquemment des arborescences ou des boutons, sur lesquels les densités de courant élevées peuvent perturber les conditions de séparation des impuretés. Nous avons évité toute addition d'agent susceptible de donner un dépôt lisse pour ne pas entraîner une pollution du dépôt.

Suivant leurs dimensions, les cathodes sont fondues sous vide en une ou plusieurs fois dans un creuset de graphite pyrolytique de 12 mm de diamètre intérieur. Au début de la fusion, une remontée de pression vers 10^{-4} Torr peut vraisemblablement correspondre à une réduction de petites quantités d'oxyde cuivreux par le graphite. Généralement, après une fusion de 15 mn, le vide atteint 10^{-6} ou même 5.10^{-7} Torr, pression sous laquelle s'effectue la solidification directionnelle conduisant à la formation d'un monocristal de 25 à 30 g. La mesure du rapport de résistivité résiduelle à l'état massif (RRR) par la méthode de décroissance des courants induits ([4]) permet d'avoir une estimation de la pureté du lingotin et d'apprécier le gain de pureté obtenu par électrolyse.

Une première série d'essais a porté sur des solutions relativement concentrées (100 g Cu/l). Suivant la disposition relative des électrodes et la surface de cathode utilisée, nous avons obtenu des gains de purification variables. Ainsi, avec une cathode centrale et une densité de courant de 20 A/dm^2 en début d'électrolyse, le lingot de cuivre finalement obtenu présentait un rapport RRR de 3 850. En abaissant la densité à 10 A/dm^2, ce rapport a été porté à 5 000. Avec la même densité de courant sur deux cathodes laminées, disposées de part et d'autre d'une anode centrale, le monocristal finalement préparé avait un rapport de 8 700. Les faibles densités de courant seraient donc en faveur d'une meilleure purification. La caractéristique de cette série d'essais est qu'il nous a fallu ajouter quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré en cours d'électrolyse pour obtenir l'extraction de 70 % du cuivre de la solution.

Pour éviter cette addition, les électrolyses ont été alors effectuées sur des solutions plus diluées (20 g Cu/l). Avec un fil cathodique central ($i_c \simeq 20$ A/dm^2), les monocristaux préparés ont une pureté faiblement améliorée (RRR $< 4\,000$). Par contre, avec une anode centrale en fil de Pt-Ir, et quatre cathodes de cuivre laminé ($i_c \simeq 1$ à 5 A/dm^2), des électrolyses successives avec un taux d'extraction de 70 % environ ont pu être menées à bien et ont conduit à des monocristaux de pureté nette-

ment accrue (RRR entre 5 000 et 9 000). Cependant, dans certaines campagnes d'électrolyse, nous avons constaté le ralentissement ou l'arrêt de la déposition du cuivre avant le taux d'extraction de 70 % envisagé. Nous pensons que ces effets sont liés à l'acidité initiale de l'électrolyte et à l'enrichissement de ce dernier en acide nitrique en cours d'électrolyse. La solution devient alors trop oxydante et ne permet plus le dépôt du cuivre. L'acidité croissante du bain favoriserait aussi la réduction électrolytique des ions nitrate à la cathode :

$$NO_3^- + 3\,H^+ + 2\,e = HNO_2 + H_2O, \qquad E_0 = +\,0{,}94\ V$$

qui se substituerait à la réduction des ions cuivre ($Cu^{++} + 2\,e = Cu$, $E_0 = 0{,}34$ V). On a signalé depuis longtemps [5] que, dans une solution de cuivre exclusivement nitrique, la réduction électrolytique de l'ion NO_3^- peut même conduire à la formation de nitrate d'ammonium (réduction de l'azote de la valence 5 à la valence $^-3$). La présence d'acide nitreux est reconnue comme étant néfaste à l'obtention d'un dépôt de cuivre. Certains auteurs recommandent de le détruire par addition d'urée ou d'acide sulfamique [6]. Pour éviter toute pollution éventuelle par des additions, nous avons préféré l'élimination par ébullition, en chassant en même temps par concentration l'acide nitrique formé en cours d'électrolyse. Après dilution au même volume initial, l'électrolyse peut être poursuivie dans les mêmes conditions. Cependant, nous avons constaté que, dans les essais d'électrolyse effectués ainsi en plusieurs reprises, la pureté finale des monocristaux était moins élevée (RRR $<$ 5 000) que dans le cas d'une seule opération. Nous avons toutefois vérifié par des dosages par radioactivation que l'élimination du fer était pourtant notable, sinon totale; ainsi sur un monocristal de rapport RRR = 3 300, la teneur en cet élément a été abaissé à $0{,}06.10^{-6}$; parallèlement, nous avons déterminé une teneur en argent de $0{,}3.10^{-9}$. Par contre, une impureté inattendue a pu être identifiée par son spectre de rayonnement γ; il s'agit de traces d'iridium provenant, selon toute vraisemblance, d'une attaque de l'anode en Pt-Ir, suivie d'un transfert et d'un dépôt sur la cathode. Cette contamination a dû s'accompagner également d'une certaine quantité de platine. Mais, dans ce cas, les radioisotopes formés (^{199}Pt* et ^{199}Au*) sont de trop courtes périodes (30 mn et 3,5 jours) pour présenter encore une activité mesurable après les 15 ou 20 jours de « refroidissement », que subit l'échantillon de cuivre après sa sortie de la pile atomique. D'après le coefficient d'influence du platine sur la résistivité électrique du cuivre (2 $\mu\Omega$.cm/at. %), on peut calculer à quelle concentration de platine correspondrait l'augmentation du rapport RRR, depuis la valeur 15 000 d'un échantillon très pur sans trace d'iridium (*voir* ci-dessous), à la valeur 3 300 du monocristal étudié; nous avons trouvé $0{,}6.10^{-6}$ poids Pt. Il apparaît donc que l'extraction du cuivre à plusieurs reprises est préjudiciable à la pureté du dépôt et qu'il serait nécessaire de commencer l'électrolyse avec l'acidité la plus faible

possible et de travailler avec des solutions plus diluées (par exemple : entre 10 et 15 g Cu/l) pour atteindre le taux d'extraction de 70 % en une seule électrolyse.

De tels inconvénients sont évidemment éliminés en adoptant le procédé de l'anode soluble. Nous avons alors utilisé un électrolyte relativement concentré (200 g Cu/l), qui a subi une électrolyse préliminaire de purification. L'anode est une tige de cuivre 99,999 % de 9 mm de diamètre. La cathode est une feuille de cuivre gardée à l'état écroui pour présenter des qualités mécaniques compatibles avec l'arrachement du dépôt après l'électrolyse. Une différence de potentiel de 0,25-0,30 V entre les électrodes assure le passage d'un courant de 0,25-0,30 A dans le bain. Une électrolyse de 5 jours permet de déposer environ 40 g de cuivre. Après une électrolyse intermédiaire de purification sous 1,8 V, le même électrolyte est utilisé pour une deuxième anode soluble. La fusion des dépôts a été de longue durée (30 à 60 mn) et la solidification effectuée sous une pression d'environ 2.10^{-7} Torr. Les monocristaux correspondant à la première et à la deuxième anodes solubles ont respectivement pour rapport RRR les valeurs 14800 et 13 600 ($\pm$ 300). Sur la pointe du second cristal, nous avons trouvé par radioactivation $0{,}01.10^{-6}$ Fe et $6{,}5.10^{-9}$ Ag; aucune trace d'iridium n'a été décelée.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) J. Le Héricy, *Ann. Chimie*, 1, 1966, p. 129-157.
(2) J. Le Héricy, M. Nardin et Vu Quang Kinh, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 224.
(3) M. Cuypers, *Ann. Chimie*, septembre-octobre 1964, p. 509-540.
(4) C. P. Bean, R. W. de Blois et L. B. Nesbitt, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1976.
(5) A. Hollard et L. Bertiaux, *Analyse des Métaux par électrolyse*, Dunod et Pinat, Paris, 1919, p. 92.
(6) L. Silverman, *Ind. Eng. Chem.*, Anal. Ed., 17, 1945, p. 270.

Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94400 Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du dépôt de matière non conductrice.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Catonne** et **Jean Royon**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours du dépôt de matière non conductrice, on montre que c'est la diffusion d'espèce engendrée à l'anode qui impose sa cinétique au processus. L'acidification du proche anolyte provoque alors localement la floculation des colloïdes en solution, entraînant ainsi une forte polarisation ohmique de l'électrode.

La coagulation des sols organiques en milieu aqueux, consécutivement à un processus anodique est connue depuis de nombreuses années et exploitée industriellement sous l'appellation de « peinture par électrophorèse » ([1]), sans toutefois que les mécanismes fondamentaux du phénomène aient pu être explicités avec précision. Nous avons donc été amenés à étudier les diverses phases de cette électrocoagulation.

Les sols sont obtenus par dispersion en phase aqueuse de différents composés organiques tels que résines « époxy » ou « acryliques » par exemple, qui comportent dans leurs chaînes des fonctions carboxyliques. Une des principales caractéristiques des normes industrielles des « peintures par électrophorèse » est leur teneur en extrait sec ([2]). Elle se situe à 10 % en masse. Nous avons donc adopté systématiquement cette concentration pour nos sols.

Tableau

Résines	Époxy E	Acryliques A_1	Acryliques A_2
Extrait sec (%)	10	10	10
pH ± 0,05	7,80	7,70	7,80
Conductivité ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) : $\pm 5.10^{-3}$	100	130	73

Leur pH est ajusté aux valeurs indiquées dans le tableau, de manière à nous situer dans la zone de stabilité optimale donnée par les fabricants. Les valeurs sont atteintes par adjonction de base organique concentrée au cours de la dilution du produit brut (triéthylamine : TEA) et la suspension obtenue est alors composée de particules colloïdales chargées négativement : A^{m-}, de cations TEA^+ et d'ions OH^- en solution aqueuse. Les concentrations ioniques restent néanmoins faibles ainsi que nous le mettons en évidence dans le tableau, par la mesure de la conductivité des différents sols à la température du bain : 23 ± 1°C.

Dans de telles conditions, si on établit un champ électrique entre deux électrodes, on voit que les particules colloïdales doivent migrer vers l'anode, indépendemment de la nature de la réaction électrochimique dont celle-ci est le siège, mais qu'il convient néanmoins d'identifier. Parmi les possibilités qui sont offertes, on peut citer :

1° le transfert de charges direct entre l'anode et les colloïdes;

2° Le transfert de charges direct entre l'anode et les ions TEA^+;

3° le transfert de charges accompagné d'un transfert de masse affectant, soit l'anode, soit le solvant.

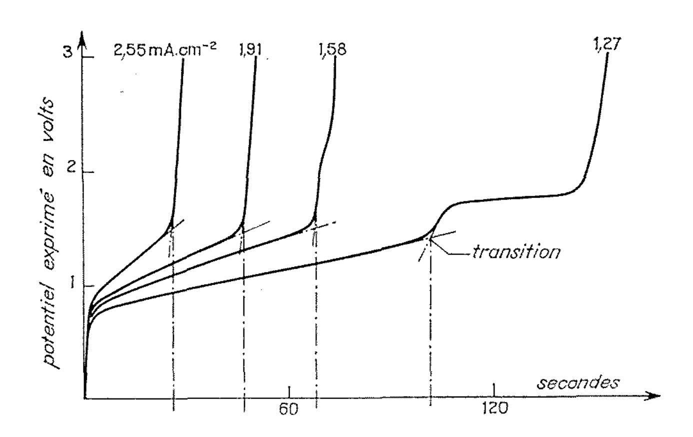


Fig. 1. — Allure des courbes potentiel-temps établies sous diverses densités de courant anodique. Résine acrylique A_1, pH 9,35.

En écartant d'emblée la deuxième réaction en raison de la grande stabilité des ions TEA^+, certains auteurs ([3]) admettent que, seule, la première réaction citée est à l'origine du processus d'électrocoagulation. Or, en minimisant l'ionisation du substrat dans le troisième point, ce que nous avons pu réaliser en utilisant une anode de platine, on a pu constater, en opérant à l'aide d'une technique potentiocinétique en régime non stationnaire et non convectif, que l'allure des courbes expérimentales potentiel-temps établies sous diverses densités de courant anodique J (potentiel repéré par rapport à une électrode à calomel saturée : ECS) est comparable à celle que l'on obtient en chronopotentiométrie classique (*fig.* 1). On y remarque en effet une partie ascendante durant laquelle il s'établit un équilibre entre l'anode et la solution, un palier de potentiel et un temps de transition τ. On constate également que l'équation $J\,\tau^{1/2} = \text{Cte}$ est vérifiée lorsqu'on opère dans les mêmes conditions de température, pH et teneur en extrait sec (*fig.* 2).

Afin de vérifier si le transfert est direct entre anode et colloïdes, nous avons étudié la variation de ce temps avec la concentration du sol. Si tel était le cas, les lois de la chronopotentiométrie devraient s'appliquer de telle manière que $J \tau^{1/2} = k C$ (C : concentration de l'espèce électroactive) ([4]). Or, nous avons pu observer qu'à densité de courant, température et pH maintenus constants, la racine carrée du « temps de transition » demeure indépendante de la concentration du sol étudié entre 10 et 15 % en masse d'extrait sec, ce qui signifie que la première réaction envisagée

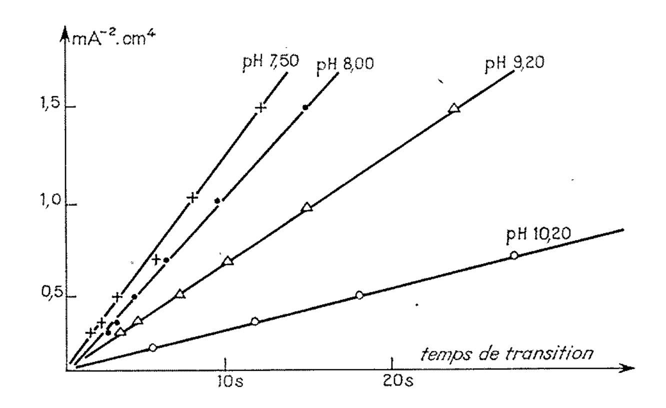


Fig. 2. — Vérification de la loi $J \tau^{1/2} =$ Cte, à partir de l'exploitation des réseaux $J^{-2} = f(\tau)$ établis sur résine acrylique A_1 à différents pH.

n'impose pas sa cinétique et on peut conclure qu'en tant que telle, la résine ne participe pas, ou éventuellement très peu, à l'acte élémentaire du processus.

Expérimentalement enfin, nous avons pu constater que le temps correspondant à l'inflexion de la courbe potentiel-temps coïncide avec la formation du feuil isolant. Le « temps critique de floculation » τ, également observé par Beck ([5]), marque l'instant où le pH atteint la valeur critique à laquelle flocule le polymère et l'inflexion que l'on peut observer sur la courbe 1 serait due, pensons-nous, au début d'existence d'une polarisation ohmique à l'interface.

La diversité et la nature des tiers solvants employés par chaque fabricant nous ont conduits à penser que c'est à l'eau, solvant commun, qu'il fallait donner le rôle essentiel dans le processus. Son oxydation :

$$H_2O \rightleftharpoons 1/2\,O_2 \uparrow + 2e + 2H^+$$

en constituerait l'étape lente régie par la diffusion et soumise, par conséquent, à des lois en $J \tau^{1/2}$ ([4]).

La seconde étape, rapide devant la précédente, consisterait en une rétrogradation de l'équilibre de dissociation de l'espèce insoluble :

$$A_nH_m\downarrow \rightleftharpoons n\,A^{\frac{m}{n}-} + m\,H^+$$

à la suite de l'acidification du proche anolyte et du blocage des fonctions carboxyliques des résines, provoquant alors leur floculation.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) TASKER et TAYLOR, *J. Oil and Chemist's association*, 48, n° 2, 1965, p. 21.

(2) TAYLOR, *Double Liaison*, n° 107, 1964, p. 43.

(3) ZATTMANN, Conférence sur l'électrophorèse au deuxième stage de l'A. I. T. E., Royaumont, novembre 1969; *Traitement de surface*, n° 94, 1970, p. 3.

(4) DELAHAY, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, 1964.

(5) BECK, *Chem. Ing. Tech.*, 40, juin 1968, p. 151.

Laboratoire d'Électrochimie
du Conservatoire National des Arts et Métiers,
2, *rue Conté*, 75003 *Paris*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Corrosion intergranulaire de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique; étude des joints de flexion symétriques autour de* ⟨011⟩. Note (*) de M. **Michel Froment** et Mme **Colette Vignaud**, présentée par M. Jean Wyart.

Étude à l'aide de la microscopie électronique à balayage de la corrosion intergranulaire de bicristaux orientés d'aluminium dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique. On discute l'évolution de la hauteur et de la largeur des sillons formés au cours de l'attaque, en fonction de la désorientation.

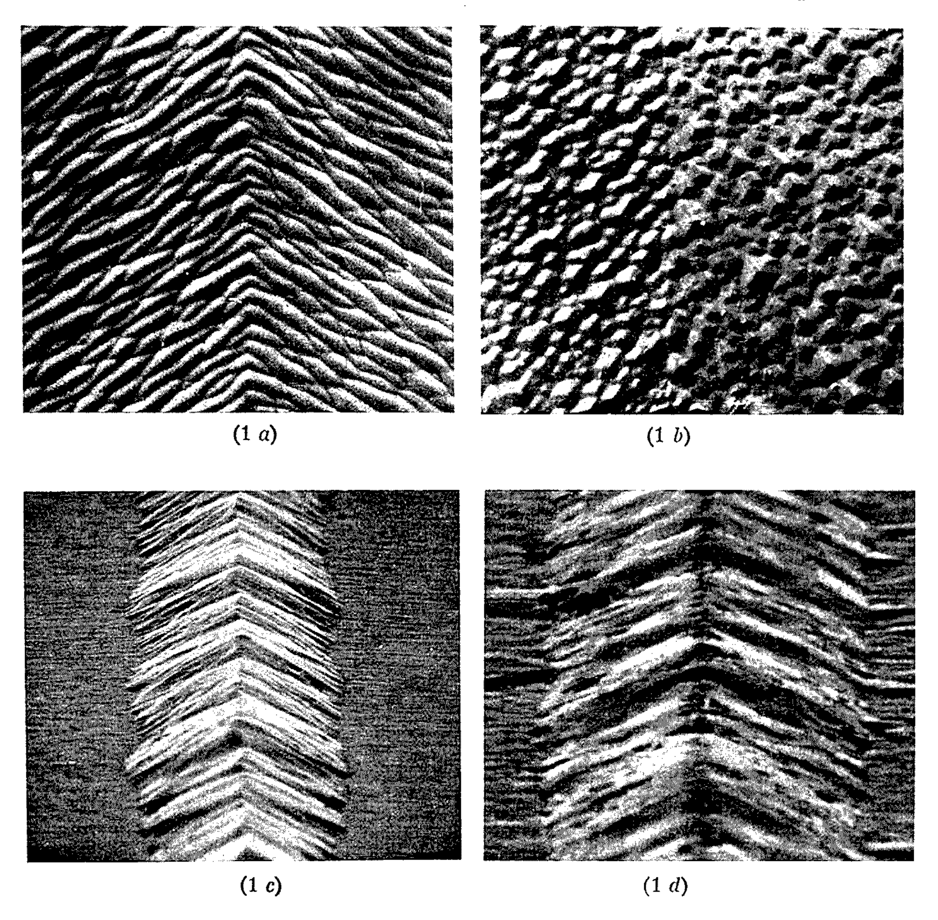
Dans une Note précédente, nous avons montré que la microscopie électronique à balayage permet une étude quantitative de l'attaque intergranulaire de l'aluminium dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique [1].

En utilisant des bicristaux présentant des joints de flexion symétriques d'axe ⟨001⟩ nous avons mis en évidence une évolution caractéristique de la pénétration intergranulaire en fonction de la désorientation. Cette Note est consacrée à l'étude du comportement des joints de flexion symétriques d'axe ⟨011⟩.

Les bicristaux d'aluminium pur [2] sont, après polissage électrolytique, immergés 400 h dans une solution aqueuse contenant 10 % en volume d'acide chlorhydrique et maintenue à 25°C. On observe, au microscope électronique à balayage, des répliques plastiques recouvertes d'une mince couche d'or. Nous avons étudié l'évolution de l'attaque intergranulaire, dans des directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de flexion, en fonction de l'angle de désorientation.

Avec les bicristaux d'axe ⟨001⟩ l'attaque entraîne toujours la formation d'un sillon à bords nets [1]; on observe, au contraire, avec les bicristaux d'axe ⟨011⟩ que pour certaines désorientations, les joints ne sont pratiquement pas attaqués bien que la durée de maintien dans la solution aqueuse d'acide chlorhydrique ait été portée de 290 à 400 h. Les figures 1 *a* et 1 *b* montrent que pour une désorientation de 109° 30′ et quel que soit le sens de l'attaque, aucun sillon ne s'est formé à l'émergence du joint; seules ont été dégagées les directions ⟨001⟩ lorsque l'attaque est effectuée dans une direction parallèle à l'axe de flexion (*fig.* 1 *a*). Par contre, les figures 1 *c* et 1 *d* correspondant respectivement à une attaque parallèle ($\theta = 150^\circ$) ou perpendiculaire ($\theta = 60^\circ$) à l'axe de flexion, révèlent la formation d'un sillon dont on peut mesurer la largeur L et la hauteur H. Sur les figures 2 *a* et 2 *b* ont été reportées les valeurs de L et H obtenues après attaque de 11 bicristaux d'aluminium présentant des désorientations

comprises entre 20° et 160°. On constate que les courbes ne sont pas symétriques par rapport à une désorientaiton de 90° comme cela a déjà été observé au cours de la corrosion intergranulaire de l'aluminium par l'eau pressurisée (²). Il apparaît cependant que les macles ne présentent



(1 *a*) (1 *b*)

(1 *c*) (1 *d*)

Fig. 1. — Observation au microscope électronique à balayage de bicristaux d'aluminium après immersion de 400 h dans la solution chlorhydrique. (G × 4 000.)

(*a*) Attaque parallèle à l'axe de flexion; $\theta = 109°30'$.

(*b*) Attaque perpendiculaire à l'axe de flexion; $\theta = 109°30'$.

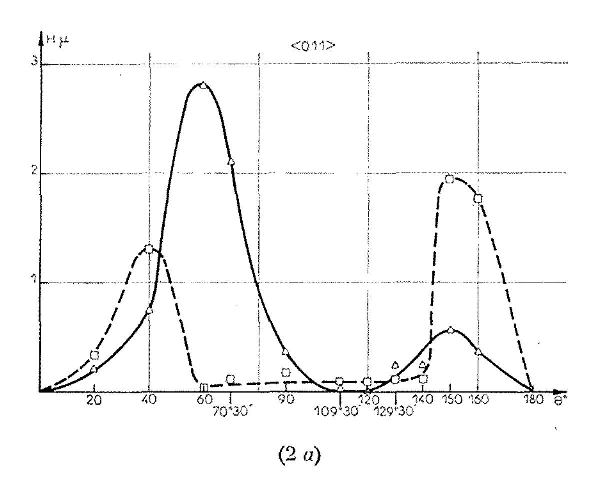
(*c*) Attaque parallèle à l'axe de flexion; $\theta = 150°$.

(*d*) Attaque perpendiculaire à l'axe de flexion; $\theta = 60°$.

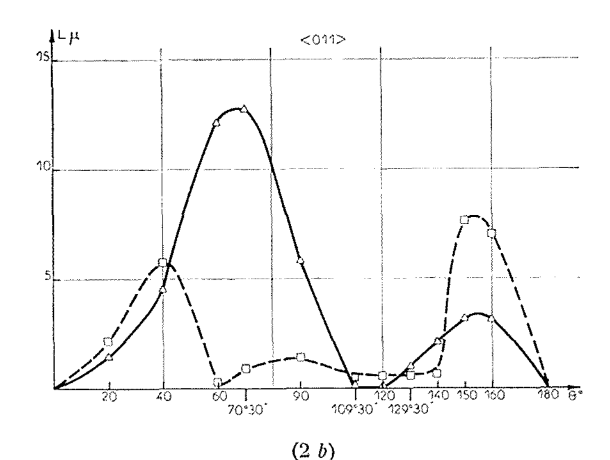
pas un comportement particulier vis-à-vis de la corrosion intergranulaire. Ainsi pour des bicristaux de désorientation 109° 30′ (macle { 112 }) et 129° 30′ (macle { 113 }) on trouve que les pénétrations intergranulaires sont du même ordre de grandeur que celles relatives à des bicristaux ayant des désorientations voisines. La macle { 111 } subit même une forte attaque

surtout lorsque cette dernière est effectuée perpendiculairement à l'axe de flexion ($\theta = 70^o\,30'$).

Les figures 2 *a* et 2 *b* mettent également en évidence une importante attaque intergranulaire pour des désorientations proches de 50 et 150°.



(2 *a*)



(2 *b*)

Fig. 2. — Influence de la désorientation θ sur la hauteur H (*fig.* 2 *a*) et la largeur L (*fig.* 2 *b*) des sillons après attaque de joints de flexion symétriques autour de ⟨011⟩.

—△——△— Attaque perpendiculaire à l'axe de flexion.

- -□- - - □- - Attaque parallèle à l'axe de flexion.

On sait que pour ces désorientations, l'énergie des joints calculée ([3]) ou mesurée ([4]) passe par un maximum prononcé. Par contre, l'attaque des joints reste faible lorsque la désorientation est voisine de 100° alors que l'énergie intergranulaire est élevée.

Ces constatations confirment que le comportement d'un joint de grain vis-à-vis de la corrosion ne dépend pas seulement de l'arrangement des atomes au voisinage du joint. La structure du joint peut en effet influencer la ségrégation d'impuretés dans ces zones qui, dans le cas de l'aluminium, a une importance considérable sur l'attaque intergranulaire (5).

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) M. Froment et C. Vignaud, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 165.

(2) J. Y. Boos, *Thèse*, Paris, 1971, C. N. R. S., A. O. n° 5807.

(3) G. Hasson et C. Goux, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1048.

(4) G. Hasson et C. Goux, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 649.

(5) K. T. Aust et O. Iwao, *U. R. Evans International Conference on Localized Corrosion*, Williamsburg, Virginie, décembre 1971.

Groupe de Recherche n° 4
du C. N. R. S.,
Physique des Liquides
et Électrochimie,
associé à l'Université de Paris VI,
Tour 22,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

PHOTOCHIMIE. — *Étude optique de chromènes et coumarines, éléments de molécules spiropyranniques photochromes.* Note (*) de Mme **Éliane Davin**, MM. **Claude Balny** et **Robert Guglielmetti**, présentée par M. Ivan Peyches.

Nous avons étudié la fluorescence et la phosphorescence de certains chromènes et coumarines substitués en tentant d'établir une corrélation avec les propriétés spectroscopiques d'émission de composés spiropyranniques photochromes.

Les caractéristiques de luminescence des spiropyrannes photochromiques et de leurs constituants ont fait l'objet de certains travaux [(1) à (10)]. Les chromènes dont certains sont photochromes à l'état isolé [(11), (12)] sont le siège des réactions photochimiques terminales de coloration des molécules spiropyranniques. Devant les difficultés de synthétiser un chromène partilièrement approprié à cette étude, le triméthyl-2.2.3 nitro-6 méthoxy-8 chromène (2 H), nous avons étudié la coumarine correspondante. Pour compléter l'étude, les résultats de l'analyse optique de dérivés coumarines et chromènes sont présentés.

Origine des produits. Conditions expérimentales. — Les composés étudiés (*voir* tableau) sont commerciaux (coumarine) ou ont été synthétisés par Mme Davin (13) et leur pureté a été contrôlée par chromatographie en couche mince, RMN et microanalyse.

— Les solvants et l'appareillage utilisés sont les mêmes que ceux déjà décrits précédemment [(9), (10)].

Résultats et discussion. — Les résultats sont résumés dans le tableau.

Il apparaît que :

1° *La coumarine et ses dérivés substitués* [(I), (II), (III)] émettent une phosphorescence. L'étude optique et magnétique de la coumarine avait déjà été réalisée par D. R. Graber et coll. (14) et nos résultas sont pratiquement identiques à ceux décrits.

Le plus bas niveau d'énergie triplet avait été caractérisé comme ayant un caractère $\pi \rightarrow \pi^*$ (temps de vie relativement long). On devait donc s'attendre à obtenir une fluorescence de ce composé, fluorescence non détectable dans nos conditions expérimentales. Seule la coumarine (II) (groupement OCH_3 en 8) émet une fluorescence d'intensité très faible.

Le caractère donneur du groupement méthoxy favorise certainement cette émission.

D'autre part, dans le cas du composé (III) avec les groupements NO_2 en 6 et OCH_3 en 8, aucune fluorescence n'est détectée, le caractère accepteur d'électrons du groupement nitro éteignant certainement celle-ci. Nous pouvons remarquer que les propriétés de l'état excité triplet le plus bas, varient lorsque l'on passe du composé (I) aux composé (II) et (III).

TABLEAU

Caractéristiques optiques des coumarines et des chromènes

Composés	Absorp. étOH	Fluorescence (étOH) λexc	λem	I	Phosphorescence (EPA) λexc	λem	τ(s)	I
Coumarines								
I $R_3=R_6=R_8=H$	310 330 e			0	310 335	465 500 520	0,4	1
II $R_3=CH_3, R_6=H, R_8=OCH_3$	284 330 e	310 340	440 500	0,04	305 335	485 515 550	0,35	0,4
III $R_3=CH_3, R_6=NO_2, R_8=OCH_3$	273 320 e			0	365	500 525 560	0,3	0,1
Chromènes (2H)								
IV $R_3=R_8=H$	308 318 e			0				0
V $R_3=CH_3, R_8=H$	281	260 290	340	0,2				0
VI $R_3=CH_3, R_8=OCH_3$	281	260 290	360	0,7				0

Les longueurs d'onde sont données à $\pm$ 5 nm; les longueurs d'onde soulignées sont celles des bandes d'excitation ou d'émission d'intensité relative la plus forte.
τ est le temps de vie à $\pm$ 0,1 s; I sont les intensités relatives.

La présence du groupement méthoxy donneur en position 8 induit un léger déplacement bathochrome de l'émission par rapport au composé (I). Ce déplacement est également observable pour le dérivé (III). Ces modifications spectrales sont accompagnées d'une légère diminution du temps de vie de phosphorescence et du rendement quantique relatif. Nous pensons que le changement des caractéristiques spectrales du composé (II) est essentiellement dû à la présence du groupe méthoxy, la nature de la transition électronique impliquée restant de type $\pi \rightarrow \pi^*$.

Par contre, le caractère de la transition serait beaucoup moins marqué pour le composé (III), et le niveau triplet excité le plus bas pourrait fort bien être de nature $n \rightarrow \pi^*$ (temps de vie assez court et excitation à 365 nm;

la bande a un très faible coefficient d'extinction puisqu'elle n'est pas observable en absorption).

Or, des études antérieures sur les indolinospiropyrannes (8) avaient montré que la spiro-{ méthoxy-8 benzo 2 H (1) pyranne-2.2′ triméthyl-1′.3′.3′ indoline } ne phosphoresçait pas alors que la spiro { nitro-6 méthoxy-8 benzo 2 H (1) pyranne-2.2′ triméthyl-1′.3′.3′ indoline } émettait une phosphorescence de type $n \rightarrow \pi^*$ et de temps de vie de 0,3 s. On peut observer une certaine similitude dans les positions spectrales comparées du spiropyranne et de la coumarine correspondante (λ émission de phosphorescence du spiropyranne : 510, 530 et 580 nm). Un travail récent a montré que l'émission de phosphorescence des composés spiropyranniques se faisait essentiellement *via* les hétérocycles « de droite » de ces dérivés (10). Le présent résultat concernant l'émission de la coumarine disubstituée (III) paraît confirmer ces conclusions.

2° *L'analyse des dérivés de la série chromènes* (2 H) complète celle déjà décrite par R. S. Becker et coll. [(4), (5)]. Aucun des trois chromènes que nous avons étudiés, n'émet de phosphorescence, alors qu'il avait été démontré que le phényl-4 nitro-6 chromène (2 H) avait une émission à 510 nm, avec un temps de vie de 0,25 s (5). L'absence de phosphorescence chez les composés (IV) et (V) confirme les résultats obtenus sur le diéthyl-2.2 chromène (2 H) [(5), (12)].

Par contre, les composés (V) et (VI) émettent une fluorescence. Une telle émission avait été observée avec le diéthyl-2.2 chromène (2 H) (5), fluorescence qui n'est pas mesurable sur le diméthyl-2.2 chromène (2 H) (IV). En effet, ce composé semble être très photosensible.

Dans le composé (V), la présence du groupement méthyle en position 3 paraît prévenir cette photodégradation et l'émission à 340 nm est très voisine de celle observée sur le diéthyl-2.2 chromène (2 H) [$\lambda_{\text{émission}} = 349$ nm (5)].

D'autre part, tout comme pour les dérivés coumariniques la présence du groupement méthoxy donneur d'électrons en position 8, stabilise et renforce la fluorescence.

— Pour conclure ce travail, dans l'état actuel de l'expérimentation, il nous est malheureusement impossible d'assigner un type de transition aux états excités singulet des chromènes (2 H).

(*) Séance du 26 juin 1972.
(1) R. S. Becker et J. K. Roy, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1435.
(2) C. Balny et P. Douzou, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1235.
(3) C. Balny, R. Santus et P. Douzou, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1311.
(4) N. W. Tyer et R. S. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1289.
(5) N. W. Tyer et R. S. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1295.
(6) R. S. Becker et J. Michl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 5931.
(7) R. S. Becker et J. Kolc, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 4045.

([8]) C. Balny, A. Boukhors, C. Cailly et R. Gautron, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 360.

([9]) C. Balny, M. Mosse, C. Audic et A. Hinnen, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 7078.

([10]) C. Balny, R. Guglielmetti, M. Mosse et J. Metzger, *Photochem. Photobiol.*, 16, 1972, p. 69.

([11]) C. Balny, M. Hannezo et A. Hinnen, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1815.

([12]) C. Balny, *Thèse*, Paris-Orsay, 1969.

([13]) E. Davin, G. Davidovics et R. Guglielmetti, Travaux en cours.

([14]) D. R. Graber, M. W. Grimes et A. Haug, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 1623.

E. D. : *Laboratoire de Chimie organique A, Université de Provence-Saint-Jérôme, traverse de la Barasse,* 13013 *Marseille, Bouches-du-Rhône;*

C. B. : *Institut de Biologie physicochimique,* 13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75005 *Paris;*

R. G. : *Laboratoire de Synthèse organique, Université de Bretagne occidentale,* 6, *avenue Victor-Le-Gorgeu,* 29283 *Brest-Cedex, Finistère.*

SPECTROCHIMIE. — *Étude du cristal de* $CsICl_4$ *par radiocristallographie et spectroscopie Raman.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Huvenne**, **Pierre Legrand** et **Francis Wallart**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude par diffraction X de monocristaux de $CsICl_4$ nous conduit à la détermination de la symétrie de la maille (D_{2h}^{17}) et de ses paramètres ($a = 5,97$ Å; $b = 12,53$ Å; $c = 10,40$ Å et $z = 4$). Les spectres de diffusion Raman enregistrés entre 80 et 300 K et la mesure des taux de dépolarisation des raies nous ont permis de préciser les sites cristallographiques et d'en déduire une attribution complète des 15 modes normaux de vibration actifs.

Les monocristaux de tétrachloroiodate de césium sont obtenus par évaporation isotherme d'une solution saturée dans le nitrométhane. Afin d'éviter la précipitation préalable de dichloroiodate, que nous avons constatée au cours de cristallisations sous courant d'azote, nous utilisons comme

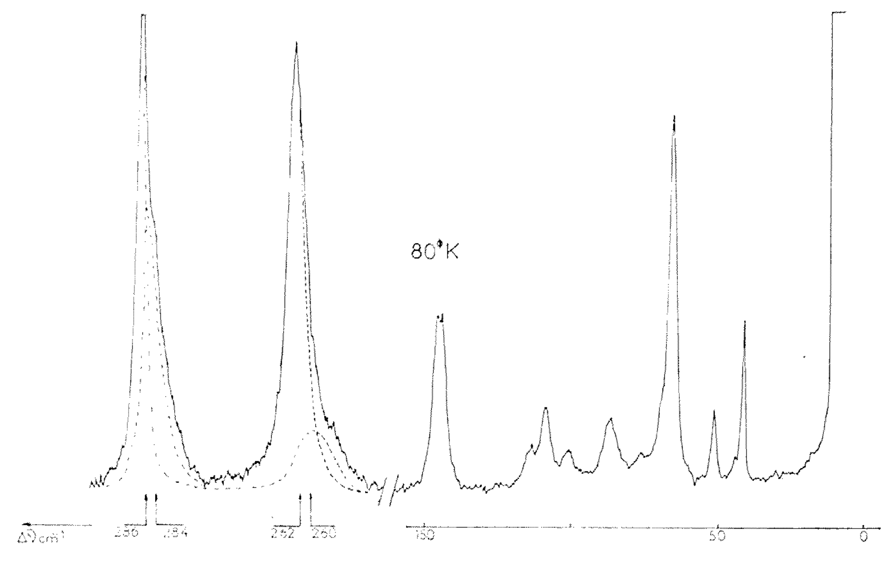


Fig. 1

gaz vecteur le chlore desséché, de manière à déplacer l'équilibre de dissociation : $CsICl_4 \rightarrow CsICl_2 + Cl_2$. Les cristaux sont conservés dans une paraffine à l'intérieur de verres de Lindemann. Ils sont orientés par la méthode de Laüe. Les clichés font apparaître deux symétries horizontale et verticale, que l'on retrouve après une rotation de 90°. Le groupe de Laüe

est donc *mmm* puisque des rotations de 30 ou 45° font disparaître la symétrie verticale, ce qui permet d'exclure les groupes de symétrie supérieure. Nous améliorons l'orientation par la méthode du cristal tournant, puis les clichés de Weissenberg des strates 0, 1, 2 et 3 sont réalisés. Elles présentent toutes

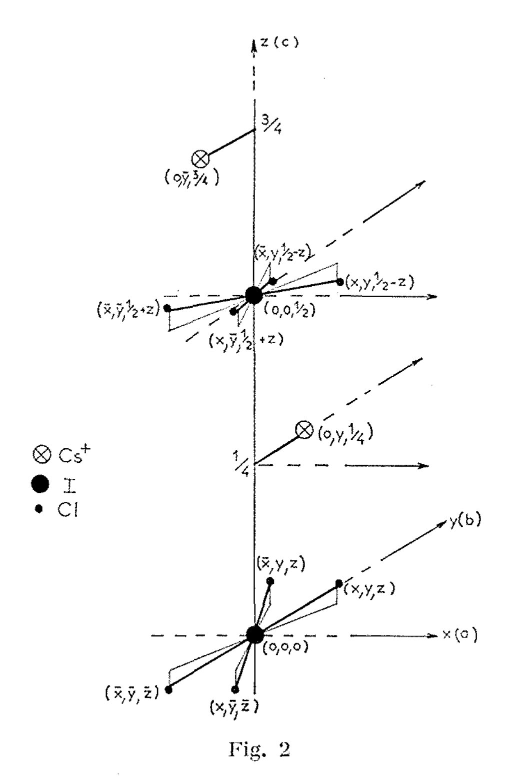


Fig. 2

la symétrie C_{2h}. S'il est possible, à ce stade, de conclure à un système orthorhombique, nous ne pouvons préciser le groupe d'espace parmi les trois possibilités 222, 2 *mm*, *mmm*. Les conditions de réflexion :

$$hkl \ : \ h + k = 2\,n,$$
$$h\,0\,l \ : \ (h = 2\,n), \qquad l = 2\,n,$$

impliquent la présence d'un motif au centre de la face *c* et l'existence d'un plan de glissement (010) selon C/2. L'hypothèse d'un groupe D_2 peut être rejetée et nous restons en présence de deux possibilités : C *mc* 2 (C_{2v}^{16}) et C *mcm* (D_{2h}^{17}). Les paramètres non affinés sont

$$a = 5{,}97\ \text{Å}; \qquad b = 12{,}53\ \text{Å}; \qquad c = 10{,}40\ \text{Å};$$

la maille élémentaire contient quatre motifs.

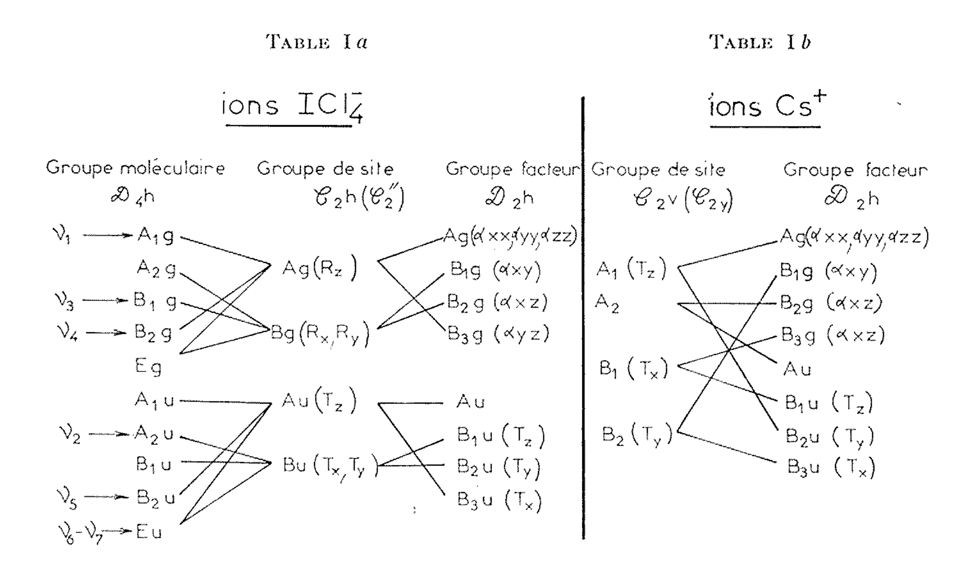
Il est paru récemment un article [1] dans lequel le groupe d'espace et les paramètres proposés pour $CsICl_4$ sont identiques à ceux reportés

par Wyckoff [2] pour $CsICl_2$. Les difficultés de cristallisation, que nous avons signalées, peuvent expliquer ce résultat.

L'étude spectroscopique, effectuée entre 80 et 300 K avec un spectromètre Raman Laser « Coderg » type T.800 équipé d'un laser « C. R. L. » 52 à krypton ionisé, nous a permis de mettre en évidence 8 raies à la température ambiante et 15 à 80 K (*fig.* 1).

Cette structure fine du spectre n'est compatible qu'avec le groupe facteur D_{2h}. Parmi les deux possibilités de sites, de multiplicité 4 et de symétrie C_{2h} ou C_{2v}, l'éclatement en deux composantes des raies préalablement attribuées aux trois modes internes actifs en Raman [([3]), ([4])], permet de retenir pour les atomes d'iode seulement les sites de symétrie C_{2h}. En tenant compte des chlores placés en position générale, seuls les sites *a* gardent la symétrie D_{4h} du groupement ICl_4^-. Cela entraîne les corrélations décrites dans la table I *a*.

TABLE I *a* TABLE I *b*



Le dénombrement dans cette hypothèse fait apparaître six modes internes et six modes de libration actifs en Raman.

Les trois autres raies, insensibles à l'effet de température, sont attribuables aux trois modes de translation des ions Cs^+. Or, seuls les sites *c* de symétrie C_{2v} les rendent actifs (table I *b*).

L'étude conjointe du taux de dépolarisation des raies et de leur glissement en fonction de la température nous conduit à assigner la totalité des 15 modes qui sont reportés dans la table II.

TABLE II

Fréquences de $CsICl_4$ à différentes températures

Vibration	Espèce	300 K	273 K	226 K	163 K	123 K	80 K
ν_1..........	A_g / B_{3g}	270	279	283	286	286	286 / 284
ν_3..........	B_{1g} / B_{2g}	260	260	260	261	262 / 260	262 / 260
ν_4..........	A_g / B_{3g}	143	144	145	145	147 / 145	147 / 145
R_x..........	B_{2g} / B_{1g}	– / 96	– / 98	– / 101	– / 105	115 / 108	115 / 109
T_x..........	B_{3g}	–	–	–	–	100	100
R_y..........	B_{1g} / B_{2g}	81	81	82	84 / 74	85 / 75	86 / 76
T_z..........	A_g	64	65	65	66	66	66
T_y..........	B_{1g}	47	47	47	48	49	49
R_z..........	B_{3g} / A_g	36	37	40 / 36	41 / 39	42 / 40	43 / 41

En conclusion, la spectroscopie Raman sur monocristaux à différentes températures nous a permis de lever les indéterminations sur le groupe d'espace qui subsistaient après l'étude radiocristallographique par la méthode de Weissenberg. En outre, les corrélations entre groupe moléculaire, groupe de site et groupe facteur, nous autorisent à proposer un modèle de la maille (*fig.* 2).

Nous compléterons l'étude spectroscopique de ce composé en étendant à l'état solide les résultats déjà acquis en infrarouge sur la molécule isolée ([4]).

(*) Séance du 26 juin 1972.

([1]) Y. V. OBOZNENKO, E. A. SHUGAM et A. A. FAKEEV, *Redk. Shchelochn. Elem.*, 1969, p. 38.
([2]) R. W. G. WYCKOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 1100.
([3]) H. STAMMREICH et R. FORNERIS, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 363.
([4]) J.-P. HUVENNE et P. LEGRAND, *Can. J. Spectry* (à paraître).

Université des Sciences et Techniques de Lille,

J.-P. H. et P. L. : *Laboratoire de Chimie minérale I*, C. 8;

F. W. : *Laboratoire de Spectroscopie Raman* C. 5, B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

POLAROGRAPHIE. — *Mesure des coefficients de diffusion de* bis-*bromoacétates de n alcanediols et de 2-bromoalcanoates de longueur constante.* Note (*) de MM. **Daniel Labourdique** et **Salomon Piekarski**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la diffusion de composés en séries homologues, en solution a montré que le coefficient de diffusion D peut se mettre sous la forme :

$$\frac{k\,T}{D} = \xi n + B,$$

k, constante de Bolzmann; n, nombre de CH_2 dans la chaîne; T, température absolue; B, terme caractérisant les groupes terminaux; ξ, coefficient de frottement par CH_2.

Cette relation a été proposée après des mesures de D par interférométrie pour des alcanes et des $\alpha\omega$-dibromoalcanes, dans divers solvants [1]. Des mesures polarographiques ont montré qu'elle est également valable pour des 2-bromoalcanoates de méthyle et des bromoacétates de n alcools [2].

Les valeurs obtenues sur les deux dernières séries ne permettant pas de généraliser, nous avons étudié les coefficients de diffusion :

— de *bis*-bromoacétates d'alcanediols $\alpha\omega$, de façon à disposer de composés symétriques comparables, à cet égard, aux dibromoalcanes $\alpha\omega$;

— de 2-bromo esters à nombre total de carbones constant et dans lesquels le groupe ester bromé se déplace, les groupes terminaux étant inchangés.

Les coefficients de diffusion des corps précités ont été calculés à partir du courant de diffusion polarographique, en utilisant l'équation d'Ilkovic. Nous avons vérifié, au préalable :

1° que la réduction des 2-bromoesters met en jeu deux électrons. Ce nombre d'électrons a été déterminé :

— par coulométrie à potentiel contrôlé sur le 2-bromododécanoate de méthyle;

— par assimilation des coefficients de diffusion à ceux de leurs isomères de compensation.

Ainsi la réduction du *bis*-bromoacétate d'hexanediol met en jeu quatre électrons comme le montre l'application de la loi d'Ilkovic, en adoptant pour ce *bis*-bromoacétate, le coefficient de diffusion du bromoacétate d'octyle.

2° que la réduction se fait exclusivement aux dépens du brome. L'étude par chromatographie gazeuse des produits de l'électrolyse à potentiel

contrôlé du bromododécanoate de méthyle montre qu'il est apparu du dodécanoate de méthyle exclusivement.

Après avoir vérifié que les composés donnent une vague de diffusion, nous avons employé l'équation d'Ilkovic pour calculer le coefficient de diffusion D à partir de l'intensité du courant polarographique,

$$\frac{I\,d}{C} = 607\,\nu\,D^{1/2}\,m^{2/3}\,t^{1/6}.$$

d'où

$$\frac{1}{D} = \frac{k'^2}{\left(\frac{I_d}{CA}\right)^2} \qquad \text{si } k' = 607\,\nu,$$

$A = m^{2/3}\,t^{1/6}$, Cte du capillaire.

Nous avons ainsi calculé les coefficients de diffusion de chaque terme des séries étudiées dans des conditions identiques.

Pour les séries homologues, la courbe $1/D = f(n)$ montre que les points sont alignés. En mesurant la pente et l'ordonnée à l'origine, on peut calculer les termes ξ et B de l'équation initiale. On obtient les valeurs présentées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	$10^9\,\xi$ C. G. S.	10^8 B C. G. S.
$CH_2(Br)—COO—(CH_2)_n—O—C(=O)—CH_2(Br)$	0,390	0,860
$CH_2(Br)—COO—R$	0,495	0,685
$R—CH(Br)—COOCH_3$	0,645	0,705

Le terme ξ, déterminé à partir de mesures interférométriques [1] et ramené à nos conditions expérimentales est de $0{,}490.10^{-9}$, aussi bien pour les alcanes que pour les $\alpha\omega$-dibromoalcanes.

Nous observons que les termes B caractérisant les groupes terminaux sont identiques lorsque ces groupes sont très voisins. Par contre, le coefficient ξ est fonction de la série lorsqu'elle est étudiée par réduction polarographique.

Pour préciser ces observations, nous avons étudié, par polarographie, une série de 2-bromo esters à nombre total de carbones constant :

$$CH_3—(CH_2)_n—CH(Br)—COO—(CH_2)_{n'}—CH_3, \qquad \text{avec } n + n' = 6,$$

série dans laquelle les groupes terminaux sont invariables.

Les mesures montrent que les valeurs obtenues pour 1/D ne sont pas identiques. Dans ces conditions, nos résultats ne permettent pas de définir un coefficient ξ général caractérisant chaque CH_2 (puisque celui-ci varie avec la série étudiée) ni, en conséquence, un terme B. Le remplacement de l'équation d'Ilkovic par l'équation corrigée de Lingane [3] conduit à la même conclusion. Les deux séries de valeurs de $1/D = f(n)$ se placent sur des courbes parallèles.

TABLEAU II

$$\underset{\displaystyle Br}{CH_2}-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O-(CH_2)_n-O-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle Br}{CH_2}$$

n	Pureté	$\frac{I_d}{CA}$	$\frac{10^5}{D}$ cm^{-2}.s
4	98,5	4,88	2,48
5	98	4,80	2,56
6	93,5	4,78	2,64
10	98	4,40	3,04

Les mesures polarographiques ont été faites avec un polarographe Tacussel à trois électrodes dans un mélange contenant 30 % d'eau et 70 % de dioxanne (constante diélectrique 19,32) en présence de 0,05 M/l de bromure de tétraéthylammonium et de 0,0075 % de gélatine.

TABLEAU III

$$R-\underset{\displaystyle Br}{CH}-COOR'$$

R	R'	Pureté (%)	$\frac{I_d}{CA}$	$\frac{10^5}{D}$ cm^{-2}.s Ilkovic	$\frac{10^5}{D}$ cm^{-2}.s Lingane
H	C_8H_{17}	97,5	2,40	2,55	2,67
CH_3	C_7H_{15}	92	2,41	2,53	2,65
C_2H_5	C_6H_{13}	96	2,50	2,34	2,48
C_3H_7	C_5H_{11}	96	2,55	2,25	2,38
C_4H_9	C_4H_9	93	2,49	2,37	2,50
C_5H_{11}	C_3H_7	97	2,43	2,47	2,61
C_6H_{13}	C_2H_5	98	2,40	2,53	2,65
C_7H_{15}	CH_3	97,5	2,39	2,58	2,69

Les *bis*-bromoacétates ont été préparés par action du chlorure de bromoacétyle en léger excès sur les diols $\alpha\omega$ purs puis lavés en milieu alcalin et recristallisés.

Les 2-bromoalcanoates ont été obtenus par distillation azéotropique du mélange d'acide 2-bromo (léger excès) et d'alcools purs.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) R. Varoqui, M. Daune et L. Freund, *J. Chim. Phys.*, 394, 1961.
(2) S. Piekarski, F. Meziou et P. Federlin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 11, 1967, p. 4055.
(3) J. J. Lingane et B. A. Loveridge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 438.

U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique B,
123, *rue Albert-Thomas,* 87100 *Limoges,*
Haute-Vienne.

MÉTALLURGIE. — *Étude des variations du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α induites par la variation de la longueur du saut élémentaire avec la teneur en oxygène dissous.* Note (*) de MM. **Pierre Boisot**, **Gérard Béranger** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les profils de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α ($C_{at/cm^3} = f(x_{cm})$, x étant la distance mesurée par rapport à l'interface métal-oxyde) lors de l'oxydation à haute température (700°C < T < 850°C), ne sont pas assimilables à des fonctions erfc [(1), (2)] que prévoit la théorie relative à la diffusion dans une phase homogène avec formation d'une seconde phase en surface, le coefficient de diffusion de l'oxygène étant supposé constant [(3), (4)]. Cet écart par rapport à la fonction erfc pouvait être attribué à une variation avec la teneur en oxygène dissous [(1), (2)] du coefficient de diffusion $D_{cm^2/s}$, d'équation aux dimensions $L^2 T^{-1}$. Nous nous proposons dans cette Note de préciser cette variation.

La dissolution d'oxygène dans la maille h. c. du zirconium α entraîne une augmentation sensible des paramètres cristallins a et c [(5), (6)]. Il en résulte que la longueur du saut élémentaire effectué par un atome d'oxygène lors de la diffusion varie avec la teneur en oxygène dissous. Une interprétation du phénomène doit tenir compte de cette expansion de la maille avec la teneur en oxygène. Or, le mode de représentation utilisé jusqu'ici, $C_{at/cm^3} = f(x_{cm})$, n'est pas adapté pour traduire une telle modification physique. Afin de voir l'influence de ce facteur géométrique, sur les variations de $D_{cm^2/s}$, il est préférable d'utiliser un nouveau repère dans lequel est porté en abscisses, non plus la distance x (cm), mais le nombre de sauts élémentaires N correspondant à cette distance et en ordonnées la teneur χ en oxygène exprimée en nombre d'atomes d'oxygène par atome de zirconium (7). Cette représentation a l'avantage d'être indépendante des variations de longueur du saut élémentaire avec la teneur en oxygène. La longueur du saut élémentaire est arbitrairement définie comme étant la racine cubique du volume V de la maille. Dans ce nouveau repère, toutes les courbes $\chi = f(N)$ sont parfaitement assimilables à des fonctions erfc (7). Le coefficient de diffusion D_1, que l'on peut alors définir, d'équation aux dimensions N^2T^{-1}, est indépendant de χ. En d'autres termes, les variations de D avec la concentration peuvent être attribuées aux seules variations géométriques de la maille avec cette concentration (8). On peut relier D et D_1. Dans chacun des deux repères (C/x, χ/N) les flux φ et φ_1 d'atomes d'oxy-

gène traversant les surfaces unitaires qui sont respectivement égales à 1 cm² et $V^{2/3}$, sont :

$$\varphi = -D\frac{\partial C}{\partial x} \tag{1}$$

$$\varphi_1 = -D_1\frac{\partial \chi}{\partial N}. \tag{2}$$

Le rapport de ces flux est égal au rapport des surfaces unitaires, soit

$$\varphi_1 = \varphi V^{2/3}. \tag{3}$$

D'où

$$D_1\frac{\partial \chi}{\partial N} = D V^{2/3}\frac{\partial C}{\partial x}. \tag{4}$$

Soit η_0 le nombre d'atomes d'oxygène par maille de zirconium de volume V. La concentration C (at/cm³) est alors

$$C = \frac{\eta_0}{V}. \tag{5}$$

La teneur χ a pour valeur

$$\chi = \frac{\eta_0}{6}. \tag{6}$$

En éliminant η_0 entre (5) et (6) :

$$CV = 6\chi. \tag{7}$$

Soit en différenciant (7) par rapport à N :

$$6\frac{\partial \chi}{\partial N} = C\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial N} + V\frac{\partial C}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial N}. \tag{8}$$

En reportant (8) dans (4), il vient

$$\frac{D_1}{6}\left(V\frac{\partial C}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial N} + C\frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial N}\right) = D V^{2/3}\frac{\partial C}{\partial x}. \tag{9}$$

Or

$$x = \sum_0^N V^{1/3}. \tag{10}$$

Donc,

$$\frac{\partial x}{\partial N} = V^{1/3} \tag{11}$$

Reportons (11) dans (9) :

$$D = D_1\frac{V^{2/3}}{6}\left(1 + \frac{C}{V}\frac{\partial V}{\partial C}\right). \tag{12}$$

Cette relation qui traduit les variations de D avec la concentration en oxygène est indépendante du traitement d'oxydation subi par l'échantillon, puisque la courbe $V = f(C)$ en est elle-même indépendante [5].

L'équation (12) a été résolue graphiquement; les résultats sont reportés sur la figure 1. On note, pour les concentrations voisines de 15 at. %, la présence d'un pic qui est à rapprocher de celui observé, pour le même domaine de concentration, dans les variations du rapport c/a des paramètres cristallins et qui pourrait traduire un phénomène d'ordre pour la composition Zr_6O correspondante [(5), (9)]. Ces variations de D en fonction de la concentration en oxygène sont relativement faibles (7). Remarquons que le coefficient de diffusion D que nous avions déterminé par assimilation aux grandes profondeurs de la courbe $C = f(x)$ à une fonction erfc (10),

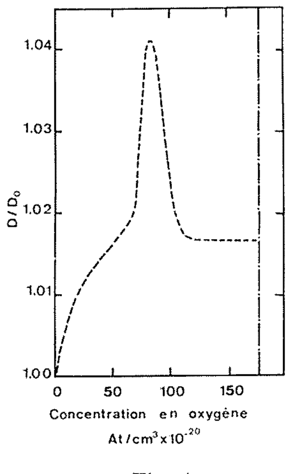


Fig. 1

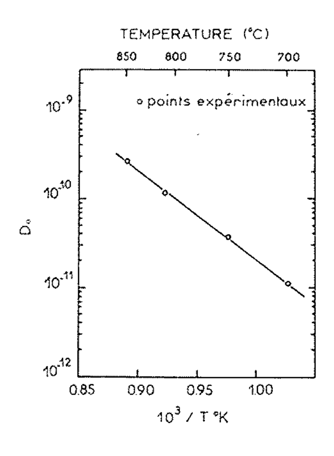


Fig. 2

Fig. 1. — Variations relatives du coefficient de diffusion D (cm²/s) avec la concentration en oxygène.

Fig. 2. — Variation du logarithme du coefficient de diffusion D_0 (cm²/s) correspondant à la dilution infinie avec l'inverse de la température absolue.

n'est autre que le coefficient de diffusion D_0 de l'oxygène dans le zirconium à teneur nulle en oxygène. Les valeurs de D_0 (*fig.* 2) sont les suivantes :

700°C : $D_0 = 1{,}3.10^{-11}$ cm²/s; 810°C : $D_0 = 1{,}3.10^{-10}$ cm²/s;
750°C : $D_0 = 3{,}9.10^{-11}$ cm²/s; 845°C : $D_0 = 2{,}7.10^{-10}$ cm²/s.

La formule suivante traduit les variations de D_0 avec la température :

$$D_0 = 0{,}16 \exp\left(-\frac{45\,500}{RT}\right).$$

Les résultats déterminés antérieurement par d'autres auteurs, selon des méthodes indirectes, sont en bon accord avec ceux rapportés dans cette

étude ([11]). Cet accord indique que les méthodes classiques, telles que la thermogravimétrie ou la microdureté, permettent d'atteindre *l'ordre de grandeur* du coefficient de diffusion moyen.

Remarquons en outre, que le mode d'interprétation des profils de diffusion proposé ici présente un caractère beaucoup plus général. Il peut en effet être transposé à tous les cas de diffusion qui s'accompagnent d'une variation dimensionnelle du réseau cristallin avec la concentration de l'élément diffusant, tel l'effet Kirkendall.

(*) Séance du 19 juin 1972.

([1]) G. Amsel, G. Béranger, B. de Gelas et P. Lacombe, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 2246.

([2]) G. Amsel, D. David, G. Béranger et P. Boisot, *Rev. Phys. Appl.*, 3, 1968, p. 373.

([3]) W. Jost, *Diffusion in solids-liquids gases*, Academic Press, New-York, 1960.

([4]) J. Debuigne, *Thèse*, Paris, 1966.

([5]) P. Boisot et G. Béranger, *Comptes rendus*, 269 série C, 1969, p. 587.

([6]) B. Holmberg et T. Dagerhamn. *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 919.

([7]) P. Boisot, G. Béranger, P. Lacombe, D. David et G. Amsel, *J. Electrochem. Soc.* (à paraître).

([8]) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, P. U. F., Paris, 1966.

([9]) A. Dubertret, *Thèse*, Paris, 1970.

([10]) P. Boisot, G. Béranger, G. Amsel et D. David, *Proceedings of the 4 th International Congress on Metallic Corrosion*, Amsterdam, 1969, p. 367.

([11]) C. J. Rosa, *J. Less Common Metals*, 16, 1968, p. 173.

Laboratoire de Métallurgie associé au C. N. R. S.
n° 177,
Bât. 413,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
91405 *Orsay, Essonne*

et

École Nationale Supérieure des Mines de Paris,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75006 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallograhique des composés se fixant sur les acides nucléiques : structure cristalline du bromhydrate de dimidium, monohydrate.* Note (*) de MM. **Christian Courseille**, **Bernard Busetta** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

Le bromhydrate de dimidium ou bromhydrate de diamino-2,7 phényl-9 méthyl-10 phénanthridinium fait partie de la série des dérivés de la phénanthridine qui, en se fixant par intercalation sur l'hélice d'ADN, inhibent la synthèse des acides nucléïques. Cette étude fait suite à celle du bromhydrate d'éthidium (1) du chlorhydrate de quinacrine (2) des diiséthionates de stilbamidine (3) et d'hydroxystilbamidine (4), et du sulfate de chloroquine (5)

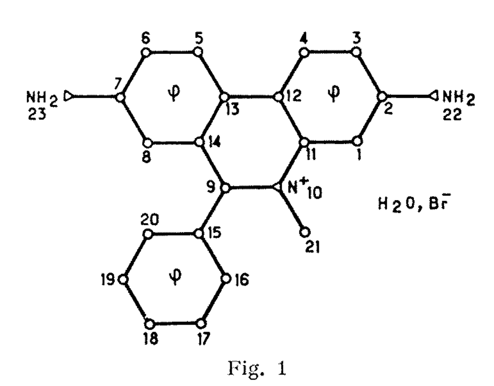


Fig. 1

Le bromhydrate de dimidium cristallise avec une molécule d'eau par lent refroidissement d'un mélange eau-éthanol. Les paramètres de la maille cristalline orthorhombique mesurés sur diffractomètre automatique « Siemens » sont les suivants :

$$a = 10,720 \text{ Å}; \quad b = 12,979 \text{ Å}; \quad c = 12,925 \text{ Å}.$$

Le nombre de molécules par maille est 4 et le groupe spatial $Pna2_1$. Les intensités de 1773 réflexions ont été mesurées en utilisant la radiation K_α du cuivre.

L'atome de brome a été localisé par l'étude de la fonction de Patterson et se trouve sur le plan de glissement oblique perpendiculaire à Ox ($x = 0,25$, $y = 0,08$, $z = 0,00$). Cette position particulière entraîne à la fois des valeurs de phases de 0, π, $\pi/2$ ou $3\pi/2$, et des valeurs de facteurs de structure calculées maximales pour certains indices et minimales pour d'autres. Les règles habituelles ($F_{Br} > F_0/2$) de choix des réflexions à utiliser pour calculer les sections de densité électronique ne tiennent compte que de la contribution de ces maximums. Il n'est pas étonnant dans ces condi-

TABLEAU

Positions atomiques

	x	y	z	Bi (Å²)
C (1).....	0,4950	0,2999	0,8317	4,65
C (2).....	0,4547	0,3934	0,7937	4,30
C (3).....	0,3591	0,3926	0,7198	5,19
C (4).....	0,3084	0,3023	0,6845	4,99
C (5).....	0,2053	0,1024	0,6055	4,84
C (6).....	0,1671	0,0103	0,5760	5,26
C (7).....	0,2181	—0,0815	0,6073	4,08
C (8).....	0,3139	—0,0788	0,6790	4,14
C (9).....	0,4528	0,0221	0,7943	3,59
N (10).....	0,4935	0,1112	0,8307	3,98
C (11).....	0,4473	0,2067	0,7932	4,08
C (12).....	0,3518	0,2055	0,7194	4,11
C (13).....	0,3046	0,1099	0,6829	4,04
C (14).....	0,3562	0,0170	0,7184	3,87
C (15).....	0,5101	—0,0756	0,8356	3,88
C (16).....	0,4608	—0,1242	0,9179	5,55
C (17).....	0,5162	—0,2122	0,9598	5,54
C (18).....	0,6216	—0,2516	0,9035	5,91
C (19).....	0,6714	—0,2025	0,8238	6,00
C (20).....	0,6158	—0,1123	0,7853	5,14
C (21).....	0,5856	0,1147	0,9127	4,46
N (22).....	0,5020	0,4837	0,8321	6,03
N (23).....	0,1689	—0,1746	0,5753	5,31
Br (24).....	0,2381	0,0770	0,0028	6,61
O (50).....	0,0676	0,1693	0,1871	7,34

tions de n'observer que l'atome de brome sur ces sections à l'exclusion de tout autre pic significatif.

Devant l'échec de cette méthode classique, l'étude de cette structure a été reprise en employant les méthodes directes sans se soucier des résultats apportés par la localisation de l'atome de brome. Le processus de convergence de la multisolution ([5]) fixe pour origine les réflexions 11 5 0, 5 10 0, 2 11 1. Il est de plus nécessaire pour les calculs d'introduire trois symboles : 2 0 2 (a) 4 0 5 (b) et 2 1 3 (c). Nous avons assigné la valeur n (0 ou π) à la réflexion 11 5 0 (peu influencée par le brome) pour éviter de définir par un choix arbitraire une origine différente de celle prise sur la fonction de Patterson.

La génération symbolique des phases nous a montré que les réflexions 5 10 0, 2 11 1, 2 0 2 (a), d'une part et 11 5 0 (m), 4 0 5 (b), d'autre part, définissent deux ensembles indépendants de réflexions fortement liées entre elles. En comparant ces phases avec celles obtenues pour l'atome de brome seul, nous avons pu identifier l'ensemble de corrélation (a) correspondant à « l'île » du brome, et l'ensemble de corrélation (b) correspondant à « l'île » du dimidium.

Nous avons alors donné au symbole *b* différentes valeurs comprises entre 0 et 2 π. La solution retenue est celle qui, pour la zone d'intersection des îles (F Br $\simeq F_0/2$), donne le meilleur accord entre les valeurs de ces phases et celles fournies par l'atome de brome seul.

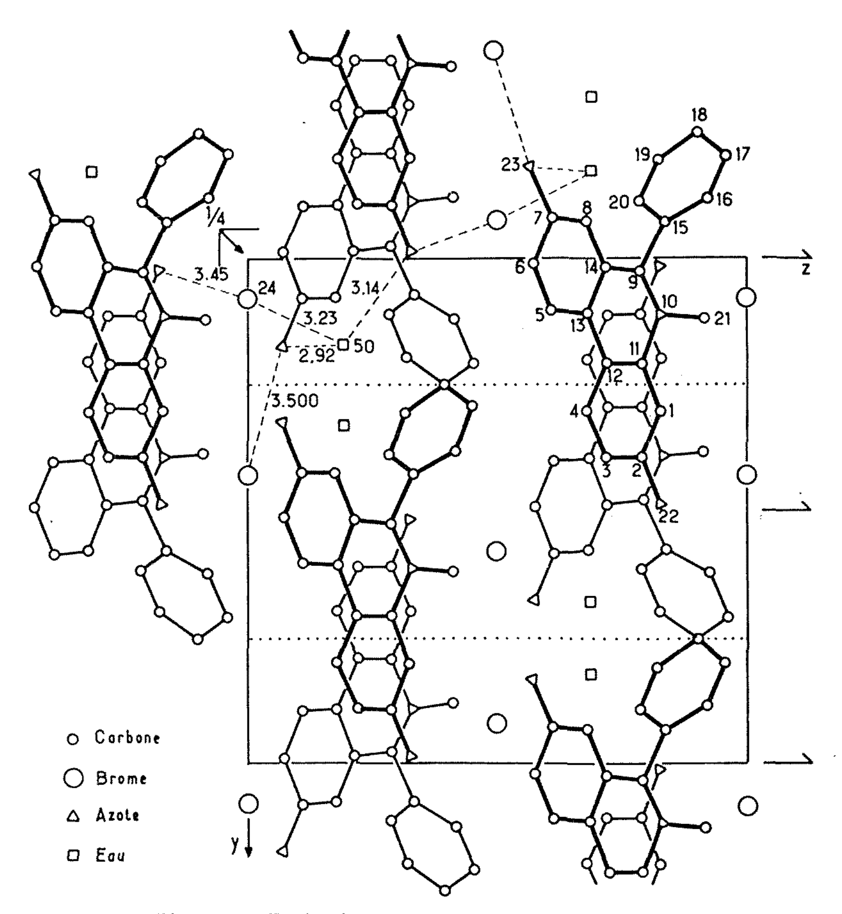


Fig. 2. — Projection de la structure suivant O *x*.

Les sections de densité électronique faites avec cette solution nous ont permis de placer 12 des atomes de la molécule de dimidium. Le reste des atomes a été placé sur des sections de Fourier successives.

L'affinement a porté sur les 1773 réflexions et le facteur résiduel est actuellement de 0,12.

Le cycle phényle substituant fait un angle de 88° avec le noyau phénanthridine; cette valeur est identique à celle trouvée pour le bromhydrate d'éthidium (BET).

La cohésion du cristal est assurée par des liaisons entre les atomes de brome, d'azote et la molécule d'eau. Les distances caractéristiques sont :

Br ... N (22).............	3,4 Å	Br ... N (23).............	3,5 Å
Br ... O (50).............	3,2	O (50) ... N (22)..........	3,1
O (50) .. N (23)..........	2,9		

Les cycles phénanthridine se superposent et la distance séparant leurs plans moyens est de 3,6 Å.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) B. Busetta et M. Hospital, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1232.
(2) C. Courseille, B. Busetta et M. Hospital, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 34.
(3) C. Courseille, B. Busetta, G. Comberton et M. Hospital, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 115.
(4) C. Courseille, B. Busetta et M. Hospital, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1921.
(5) G. Germain, P. Main et M. M. Wolfson, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 274.
(6) J. M. Léger et J. P. Bideau, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972 (à paraître).

Laboratoire de Cristallographie et Physique du Cristal,
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence, Gironde.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Transformation de phase sous pression du disilicate de thulium* $Tm_2Si_2O_7$. Note (*) de Mmes **Geneviève Bocquillon**, **Nathalia Damaniova** et **Christiane Loriers-Susse** et M. **Jean Loriers**, présentée par M. Jean Wyart.

La phase α triclinique du silicate de thulium $Tm_2Si_2O_7$ a été préparée pour la première fois à l'état pur à partir de la forme β monoclinique, par traitement sous haute pression (60 kbars) à 900°C, dans un appareil du type « belt ». Une fois obtenue, cette variété est stable à pression normale et température ambiante, comme les autres disilicates de terres yttriques de forme α.

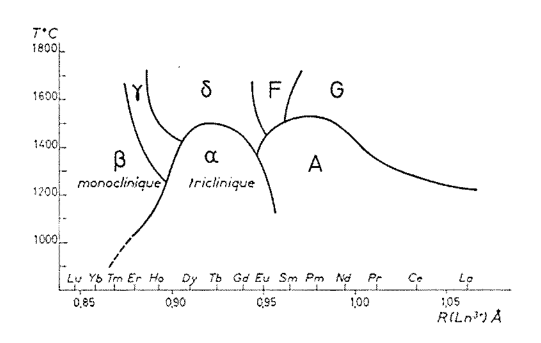
Le passage de la structure β à la structure α s'accompagne d'une augmentation importante de la densité, et d'une modification de la coordination de l'ion Tm^{3+}, qui prend des valeurs plus élevées que la valeur normale 6. Ces faits expliquent l'effet de la pression sur la transformation β → α.

Les disilicates $Ln_2Si_2O_7$ offrent l'un des exemples les plus typiques du polymorphisme lié à la variation du volume de l'ion Ln^{3+} le long de la série des lanthanides. D'après les travaux de nombreux auteurs [(1) à (5)] et en particulier de Felsche (6), il existe sept types de structure différents à pression ordinaire (*fig.* 1); chaque composé possède une forme stable à température ordinaire, et une ou plusieurs formes de haute température, à l'exception des disilicates des trois derniers éléments de la série (thulium, ytterbium, lutécium) qui n'ont été décrits que sous la forme β monoclinique, isostructurale de la thortveitite (disilicate de scandium). Bien que stable à température ambiante, cette forme s'apparente aux phases de haute température, dont elle possède, en particulier, le type de structure peu compacte (6).

Par analogie avec les composés des éléments voisins (Er, Ho), on peut donc supposer que les disilicates de Tm, Yb et Lu peuvent également exister sous la forme α (triclinique) de basse température. Cette forme a d'ailleurs été observée, mélangée à d'autres, pour $Tm_2Si_2O_7$ [(1), (4)]; la température de transition se situerait entre 950 et 1050°C (voir *fig.* 1). Étant donné la contraction de volume importante qui accompagne le passage β → α (pour $Er_2Si_2O_7$, par exemple, le « volume équivalent » passe de 143,6 à 130,1 Å^3), nous avons pensé qu'un traitement thermique sous haute pression devait favoriser la transformation.

Les échantillons de disilicates ont été préparés à partir de gels provenant de la précipitation d'une solution de chlorure de lanthanide par l'acide silicique (4), ou de mélanges d'oxydes pris en proportions stoechiométriques (Tm_2O_3 + 2 SiO_2). La formation du disilicate était obtenue par chauffage à l'air en creuset de platine pendant quelques heures, à 1200°C pour les gels, à 1400°C pour les oxydes.

Les traitements sous pression ont été effectués dans un appareil à pistons profilés du type « belt » ([7]) qui permet d'atteindre simultanément des pressions et des températures très élevées (70 kbars, 2 000°C). Les disilicates en poudre étaient préalablement matricés à la presse, puis insérés dans des creusets en nitrure de bore s'ajustant dans le microfour en graphite de l'enceinte haute pression; la température des échantillons était mesurée par thermocouple chromel-alumel. Dans tous les cas, la compression et la décompression ont été effectuées à température ambiante, le chauffage et le refroidissement se faisant sous pression. La durée du traitement était de 1 h 30 mn à 2 h.



Polymorphisme des disilicates de terres rares d'après Felsche ([6]), Ito et Johnson ([1]).

La forme cristalline des disilicates a été controlée avant et après traitement sous pression, par diffraction de rayons X, en comparant les diagrammes de poudre obtenus sur nos échantillons avec les résultats publiés par d'autres auteurs [([2]), ([4]), ([6])] pour des composés analogues.

D'après ces contrôles (tableau), les résultats de nos essais sont les suivants :

Quelles que soient les conditions opératoires, à pression ordinaire, la préparation à haute température conduit toujours à la forme β monoclinique déjà connue; les distances réticulaires et les intensités des raies de diffraction correspondent à celles données par Felsche ([6]) pour β-$Tm_2Si_2O_7$ et par Warshaw et Roy ([2]) pour β-$Y_2Si_2O_7$; des recuits prolongés (5 à 6 jours) à des températures légèrement inférieures au point de transition supposé ne font apparaître aucune raie de la structure α.

Le traitement sous haute pression (57-60 kbars) aux mêmes températures (850-900°C) provoque une transformation totale de la phase β en phase α triclinique; l'identification a été faite par comparaison avec les diagrammes de α-$Y_2Si_2O_7$ ([4]) et α-$DyS_2i_2O_7$ ([6]); la mesure des distances réticulaires met en évidence la contraction de maille classique liée à la diminution du volume des ions de Dy^{3+} à Tm^{3+}.

TABLEAU

Spectres de diffraction de rayons X des formes α et β

α-$Tm_2Si_2O_7$ 57 kbars 900°C		α-$Y_2Si_2O_7$ Ito et Johnson [5]		α-$Dy_2Si_2O_7$ Felsche [6]		β-$Tm_2Si_2O_7$ 1400°C, air		β-$Tm_2Si_2O_7$ Felsche [6]		β-$Y_2Si_2O_7$ Warshaw et Roy [2]	
d (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀
6,55	40	6,60	5	6,65	12	5,24	35	5,38	29	5,44	20
5,34	30	5,72	10	5,82	11	4,53	50	4,58	46	4,67	30
4,44	25	4,48	3	4,52	9	4,38	20	4,55	18	4,51	10
4,33	60	4,35	20	4,38	21	3,30	20	3,33	15	3,38	10
4,16	40	4,20	3	4,23	9	3,19	25	3,27	53	–	–
3,28	60	3,31	20	3,32	24	3,16	100	3,23	100	3,23	100
3,09	35	3,15	20	3,16	3	2,976	75	3,005	76	3,04	65
2,977	100	3,005	100	3,014	100	2,688	60	2,762	51	2,74	35
2,891	80	2,910	80	2,908	65	2,645	50	2,691	49	2,71	30
2,838	25	2,864	40	2,895	3	2,453	25	2,469	22	–	–
2,774	75	2,803	50	2,838	48	2,409	15	2,459	15	2,45	10
2,680	60	2,704	30	2,756	25	2,285	10	2,290	18	2,32	5
2,520	45	2,547	15	2,587	11	2,238	65	2,282	44	2,28	30
2,358	20	2,434	5	–	–	2,144	40	2,165	28	2,18	15
2,182	50	2,194	30	2,215	15	2,124	20	2,124	18	2,14	20
2,125	25	2,142	15	2,168	14	2,090	20	2,099	24	2,12	10
2,091	40	2,106	15	2,127	12	2,030	20	2,046	14	2,06	5
2,045	20	2,065	10	–	–	1,894	40	1,906	28	1,918	15
1,840	20	1,857	5	–	–	1,819	20	1,821	8	1,845	5
1,789	60	1,806	20	–	–	1,788	20	1,788	21	1,801	10
1,757	15	1,776	3	–	–	1,751	30	1,755	29	1,778	10

La forme triclinique de $Tm_2Si_2O_7$ se conserve à pression ordinaire et température ambiante, elle est donc semblable à la forme α de basse température des autres disilicates de terres yttriques (Y, Er, Ho, Dy, Tb, Gd). Sa densité approximative, calculée par comparaison à celle de $Dy_2Si_2O_7$, est de 6,5.

Le fait que la forme β de faible densité (5,9) soit restée longtemps la seule connue, s'explique par la coordination des ions de lanthanide dans les deux structures : dans la structure β, ces ions occupent des sites octaédriques et ont une coordination 6, valeur normale pour les derniers éléments des lanthanides; dans la structure α, qui n'est pas exactement déterminée, mais qui est très comparable à la forme de basse température des composés du groupe cérique [6] les ions Ln^{3+} occuperaient trois sites de symétrie différente avec des nombres de coordination plus élevés, 7, 8 ou 9; comme on sait que la pression tend à augmenter la coordination des atomes dans ce type de matériaux [8], on comprend que son action favorise la transformation β → α.

L'obtention de la phase α du disilicate de thulium par action de la pression nous a conduits évidemment à effectuer des essais analogues sur les composés de l'ytterbium et du lutécium. Les résultats des essais en cours permettent d'affirmer dès maintenant que des transformations de phase se produisent également dans ces deux cas, et font soupçonner l'existence d'une nouvelle forme cristalline en plus des formes α et β.

Contrairement à l'opinion admise jusqu'à présent, les disilicates des trois derniers éléments de la série des lanthanides présentent donc des phénomènes de polymorphisme aussi compliqués que ceux des autres disilicates de terres rares; les études sous haute pression sont susceptibles d'apporter encore des éléments supplémentaires à la connaissance des diagrammes de phase de ces composés.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) E. G. Protosenko, *Zap. Vses. Mineral. Obs.*, 91, 1962, p. 260.

(2) I. Warshaw et R. Roy, *Progress in Sc. and Techn. of the Rare Earths*, Pergamon Press, 1, 1964, p. 203.

(3) A. N. Lazarev, T. F. Tenisheva, I. A. Bondar et L. N. Kordeva, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Neorg. Mat.*, 1, n° 7, 1965, p. 1207; 5, n° 1, 1969, p. 74.

(4) J. Ito et H. Johnson, *Amer. Mineral.*, 53, 1968, p. 1940.

(5) Yu. I. Smolin et Yu. F. Shepelev, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 484.

(6) J. Felsche, *J. Less-Common Metals*, 21, 1970, p. 1-14.

(7) G. Bocquillon, C. Susse et B. Vodar, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 5, 1968, p. 247.

(8) C. J. M. Rooymans, *Philips Res. Reports*, Suppl., 1968, n° 5.

Laboratoire des Terres Rares,
Laboratoire des Hautes Pressions,
C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*, 92190 *Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés physiques des mélanges eau-carbonate de propylène à 25°C. Milieux riches en eau.* Note (*) de Mme **Jacqueline Courtot-Coupez** et M. **Maurice L'Her**, présentée par M. Gaston Charlot.

Afin d'interpréter l'évolution des paramètres de transfert des ions, de l'eau (E) à ses mélanges avec le carbonate de propylène (CP), nous avons mesuré les principales caractéristiques physiques de ces milieux à (25,00 ± 0,01)°C.

Il n'existe pas de groupement donneur fort de proton dans la molécule de l'ester cyclique que constitue le carbonate de propylène. Par ailleurs, la mesure par spectrométrie infrarouge de la constante d'association carbonate de propylène-*p* chlorophénol dans le tétrachlorure de carbone montre que la basicité du groupement carbonyle de cet ester est faible. Par conséquent, dans le carbonate de propylène pur, les molécules ne peuvent pas être associées par liaisons hydrogène. L. Simeral et R. L. Amey ([1]), en évaluant le facteur *g* de Kirkwood, ont cependant mis en évidence un certain degré d'association dans le carbonate de propylène liquide. Ces auteurs attribuent cette propriété à des interactions fortes, mais non spécifiques, du type dipôle-dipôle, le carbonate de propylène ayant en effet un moment dipolaire élevé ($\mu = 4,94$ D) ([2]). Dans l'eau, par contre, solvant fortement structuré, les liaisons intermoléculaires sont des ponts hydrogène. On doit donc s'attendre à ce que les mélanges eau-carbonate de propylène soient des milieux dont le comportement s'écarte notablement de l'idéalité.

N. F. Catherall et A. G. Williamson ([3]) ont étudié le diagramme de phase du carbonate de propylène et de l'eau; à 25°C, il y a démixion pour des fractions molaires en carbonate de propylène (X) dans le mélange comprises entre 0,0361 et 0,701, correspondant à des fractions pondérales (W) comprises entre 0,175 et 0,930. Les résultats de la présente Note concernent les milieux riches en eau, c'est-à-dire les mélanges pour lesquels la fraction molaire en solvant organique est comprise entre 0 et 0,0307 ($0 < W < 0,1522$).

Les constantes diélectriques des mélanges ont été mesurées à l'aide d'un appareil « multi-dekameter » DK 06-W. T. W., à la fréquence de 1,5 MHz. Lors des mesures de densité (*d*) (pycnomètre d'Ostwald) et de viscosité (η) (viscosimètre de type Ubbelhode), le bain thermostatique a été maintenu à (25,00 ± 0,01)°C. Les valeurs obtenues ainsi que celles des indices de réfraction correspondants sont réunies dans le tableau I. Les enthalpies de mélange (ΔH_M), déterminées en utilisant un calorimètre différentiel (« Technochim »), figurent dans le tableau II.

TABLEAU I

X	Y	ε	ε^{ex}	n	n^{ex} ($\times 10^4$)	η (cP)	η^{ex} ($\times 10^4$)	d_4^{25} (g/cm³)
0	0	78,5	–	1,3327	–	0,8903	–	0,99707
0,0025	0,0117	79,2	0,8	1,3338	9	0,9114	171	1,0000
0,0050	0,0231	78,9	0,7	1,3350	19	0,9267	283	1,0028
0,0100	0,0454	78,6	0,75	1,3373	37	0,9590	526	1,0085
0,0200	0,0877	78,3	1,0	1,3411	66	1,0278	1052	1,0183
0,0250	0,1077	78,1	1,1	1,3433	84	1,0641	1335	1,0237
0,0307	0,1298	77,9	1,2	1,3457	103	1,0922	1524	1,0289

TABLEAU II

X	0,0025	0,0049	0,0095	0,0180	0,0219	0,0261
ΔH_M (J.mole⁻¹).......	3,6	6,3	18,4	39,7	54,0	70,7

A partir des valeurs de ε et de n, nous avons calculé la réfraction molaire (R), la polarisation P et le facteur g de Kirkwood, par l'intermédiaire de la formule de T. B. Hoover [4]. Les volumes molaires des mélanges (V_M), exprimés en ml.mole^{-1}, sont déduits des mesures de densité. Les volumes molaires partiels des deux constituants des mélanges ($\overline{V}_E$ et $\overline{V}_{CP}$) ont été calculés après détermination de la fonction représentant les variations de $1/d$ en fonction de la fraction en poids (W) du carbonate de propylène; l'expression est de la forme $1/d = a_0 + a_1 W$ (facteur de corrélation $> 0{,}999$). Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III

X	R (cm³)	R^{ex} ($\times 10^4$)	P (cm³)	P^{ex} ($\times 10^4$)	g	V_M (ml/mol)	V^{ex} ($\times 10^3$)	$\overline{V}_E$	$\overline{V}_{CP}$
0	3,7134	–	17,3948	–	2,6	18,065	–	–	–
0,0025	3,7579	—11	17,5516	— 29	2,6	18,225	— 10	18,07	81,58
0,0050	3,8022	— 4	17,7020	—122	2,5	18,384	— 19	18,07	81,58
0,0100	3,8908	— 9	18,0013	—323	2,5	18,697	— 41	18,07	81,58
0,0200	4,0662	—39	18,6197	—527	2,4	19,342	— 67	18,07	81,58
0,0250	4,1552	—40	18,9153	—764	2,4	19,651	— 93	18,07	81,58
0,0307	4,2595	—13	19,2661	—897	2,3	20,018	—108	18,07	81,57

Les grandeurs d'excès correspondant aux différentes caractéristiques des mélanges données dans les tableaux I et III ont été calculées à partir de la loi des mélanges idéaux, sauf dans le cas de la constante diélectrique

d'excès, où nous avons utilisé l'expression simplifiée de D. Decroocq [5] :

$$\varepsilon^{ex} = \varepsilon - [\varepsilon_E (1 - Y) + \varepsilon_{CP} Y],$$

Y étant la fraction en volume du carbonate de propylène. Dans ce calcul, nous avons supposé négligeables les variations de volume au cours du mélange.

La démixion est due au fait que les interactions entre molécules de même espèce sont plus fortes que les interactions eau-carbonate de propylène [[6], [7]]. D'après I. Prigogine et R. Defay [8], l'existence d'une température critique de dissolution supérieure est toujours accompagnée de celle d'enthalpies de mélange positives, ce qui est vérifié dans le cas présent. La démixion est alors le résultat d'un effet énergétique et non celui d'un effet entropique, ΔG^{ex} étant positif. Dans la classification des mélanges eau-solvants polaires proposés par J. S. Rowlinson [9], il semble que l'on puisse classer le carbonate de propylène dans la même catégorie que les nitriles et les cétones au faible pouvoir accepteur de proton. Les grandeurs thermodynamiques d'excès des mélanges de ces composés avec l'eau se rangent selon l'ordre :

$$\Delta G^{ex} > \Delta H^{ex} > 0 > T \Delta S^{ex}$$

La plupart des caractéristiques physiques des mélanges eau-carbonate de propylène varient linéairement avec la fraction molaire en carbonate de propylène. La constante diélectrique d'excès est positive et croît avec la fraction en volume du solvant organique. Il y a donc augmentation de l'orientation des dipôles, bien que le facteur g ait tendance à diminuer. Les interactions au sein de ces mélanges diffèrent certainement de celles existant dans les solutions aqueuses diluées d'hydrocarbures [7] et d'alcools [[10], [11]] (les enthalpies de mélange sont de signe opposé); il ne paraît donc pas possible de conclure à un renforcement de la structure de l'eau par addition de faibles quantités de carbonate de propylène.

Les mélanges de l'eau et du carbonate de propylène se font avec contraction et augmentation de la viscosité par rapport à l'idéalité. Les volumes molaires partiels des deux constituants ne varient pratiquement pas avec la fraction molaire en carbonate de propylène :

$$\overline{V}_E = 18{,}07 \text{ ml.mole}^{-1}, \quad \overline{V}_{CP} = 81{,}58 \text{ ml.mole}^{-1}.$$

La contraction est apparemment due à une diminution du volume molaire du carbonate de propylène : $\overline{V}_{CP} - \overline{V}^0_{CP} = 3{,}52$ ml.mole^{-1}. Comme pour les mélanges eau-hydrocarbures et eau-alcools, le volume molaire partiel du composé dissous dans l'eau est inférieur au volume molaire du liquide pur. D'après F. Franks et D. J. Ives [10], l'explication de ce phénomène ne doit pas être recherchée dans une interaction entre les deux cosolvants,

mais plutôt dans le fait que la structure de l'eau comporte de nombreux « vides ».

L'addition de carbonate de propylène à l'eau augmente donc la cohésion des agrégats de molécules de même nature. Cet effet semble être dû principalement à un accroissement de l'intensité des interactions de type dipolaire entre les molécules de carbonate de propylène dont le volume molaire apparent en solution est beaucoup plus faible que dans le liquide pur. Compte tenu de la faible teneur de ces milieux en solvant organique, les écarts par rapport à l'idéalité sont grands. Ce comportement nous semble être à l'origine de l'importante variation des coefficients d'activité de transfert des espèces ioniques de l'eau pure à ces mélanges.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) L. Simeral et R. L. Amey, *J. phys. Chem.*, 74, 1970, p. 1443.
(2) R. Kempa et W. H. Lee, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1936.
(3) N. F. Catherall et A. G. Williamson, *J. Chem. Eng. Data*, 16, 1971, p. 335.
(4) T. B. Hoover, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 57.
(5) D. Decroocq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 127.
(6) J. G. Kirkwood, *Theory of solutions*, Z. W. Salsburg ed., Gordon and Breach, Londres, 1968.
(7) G. Nemethy et H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3401.
(8) I. Prigogine et R. Defay, *Thermodynamique chimique*, Desoer, Liège, 1950.
(9) J. S. Rowlinson, *Liquids and liquid mixtures*, 2e édition, Butterworths, Londres, 1969.
(10) F. Franks et D. J. Ives, *Quart. Rev.*, 20, 1966, p. 1.
(11) F. Franks, *Physico-chemical processes in mixed aqueous-solvents*, F. Franks éd., Heinemann, Londres, 1967.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université
de Bretagne occidentale,
6, avenue Le Gorgeu,
29283 Brest-Cedex,
Finistère.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Tentative d'interprétation de l'intérêt des ultrasons pour la nébulisation de solutions en spectroscopie d'émission.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Souilliart**, **Jean-Michel Mermet** et **Jacques Robin**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'introduction d'une solution dans une source spectroscopique ou dans une flamme en vue de l'analyse élémentaire de sels dissous, conduit à une sensibilité accrue lorsqu'elle est opérée à l'aide d'ultrasons. Des essais effectués à l'aide d'un générateur inductif de plasma comme source d'excitation, de niobium comme élément à doser et d'un dispositif de nébulisation par ultrasons ont permis de proposer une interprétation de ce phénomène.

L'analyse spectroscopique de solutions est fréquemment effectuée à l'aide d'une flamme et, traditionnellement, l'injection de l'échantillon dans la flamme est assurée par un dispositif pneumatique. Depuis quelques années, différents auteurs ont remplacé ce dispositif par un système faisant appel aux ultrasons. Ils ont généralement observé que les résultats spectroscopiques s'en trouvaient améliorés, en particulier en ce qui concerne la limite de détection et la sensibilité des dosages, mais la plupart du temps, il leur était difficile de donner une interprétation de ce phénomène.

Dans ces méthodes de spectroscopie de flamme, qu'il s'agisse de l'émission ou de l'absorption atomique, il est nécessaire de considérer, d'une part la transformation de l'échantillon en solution à l'état de vapeur dans la flamme, d'autre part l'excitation de cette vapeur par la haute température de la flamme ou l'absorption d'un rayonnement spécifique par la vapeur atomique. La théorie de ces derniers processus, tant en émission qu'en absorption atomique est bien connue. Par contre, le mécanisme complexe de nébulisation-vaporisation-atomisation l'est moins et ce n'est que dans le cas des brûleurs à flamme turbulente que Winefordner et coll. ont proposé une mise en équation du phénomène [1]. Celle-ci relie la densité en élément à doser dans la flamme (qui, aux faibles concentrations, est proportionnelle à l'intensité émise ou à la densité optique d'absorption) aux paramètres physiques du dispositif de nébulisation-vaporisation-atomisation et à la concentration de la solution à analyser en l'élément considéré.

Le fait que, dans le cas d'une nébulisation par ultra-sons, on assiste à une augmentation de la sensibilité ainsi qu'à la diminution de la limite de détection des éléments à doser suggère que l'on a affaire essentiellement à une augmentation du nombre d'éléments émetteurs ou absorbants par unité de volume de flamme [2], mais aucune vérification directe n'a été tentée jusque-là.

A l'occasion de l'essai d'un chalumeau à plasma inductif comme source d'excitation en spectroscopie d'émission, nous avons associé un dispositif ultrasonore de nébulisation au générateur de plasma. L'ensemble de l'installation comprend un générateur d'ultrasons de 0,87 MHz de fréquence à cristal piézoélectrique immergé dans un bain d'eau, associé à une cellule de nébulisation placée dans le bain d'eau recevant par le fond le faisceau d'ultrasons. Cette cellule contient la solution à nébuliser et est en permanence parcourue par un courant d'argon, destiné à entraîner l'aérosol

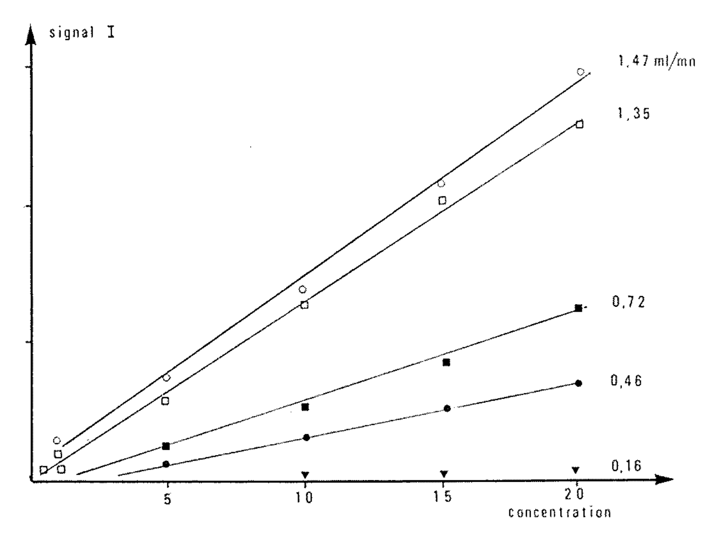


Fig. 1. — Courbes d'étalonnage réalisées à différents débits de nébulisation de la solution de niobium (raie I, 4 058,94 Å).

formé. Cet aérosol est chauffé dans un four afin d'être vaporisé. Le courant gazeux ainsi obtenu passe ensuite dans un condenseur refroidi par courant d'eau qui a pour but d'éliminer le solvant de la solution. (Dans le cas de nos travaux, il s'agit d'eau.) L'argon ainsi desséché et porteur de particules solides, pénètre alors dans une tête en silice placée à l'intérieur d'une bobine d'induction, alimentée par un courant à 5 MHz, destinée à produire le plasma [(3), (4), (5)].

Les paramètres électriques d'excitation de l'échantillon dans le plasma étant maintenus constants, le fonctionnement de ce dispositif dépend des paramètres suivants (6) : distance entre le cristal piézoélectrique et la cellule de nébulisation, puissance des ultrasons, débit d'argon destiné à entraîner l'aérosol, efficacité de l'ensemble de vaporisation et recondensation du solvant. Un avantage considérable de cet équipement par rapport à la nébulisation pneumatique est de pouvoir faire varier le débit d'aérosol par action sur la puissance appliquée au générateur d'ultrasons, tous les autres paramètres étant fixés à une valeur constante. C'est dans ces

conditions que nous avons effectué une série d'essais, en utilisant comme échantillon des solutions de nitrate de niobium dans un domaine de concentration compris entre 0 et 20 μg. Nb/cm³. L'excitation de ces échantillons était observée à l'aide d'un monochromateur travaillant à la longueur d'onde de 4 058,94 Å, et équipé d'un photomultiplicateur relié directement à un enregistreur potentiométrique.

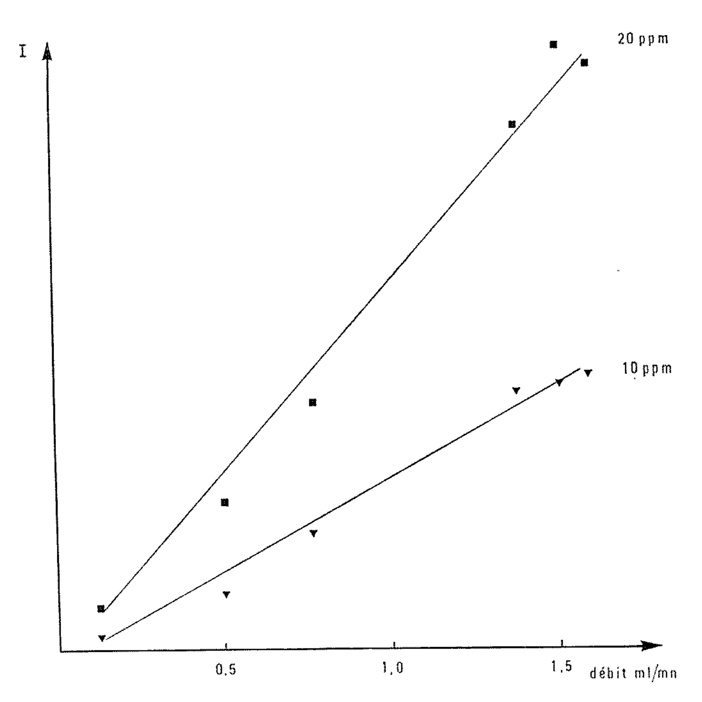


Fig. 2. — Variation de la sensibilité du dosage en fonction du débit de nébulisation de la solution de niobium.

La tension enregistrée par ce dernier appareil, symbolisée ci-après par I, est proportionnelle au flux lumineux reçu par le photomultiplicateur, donc à la densité de particules émettrices dans le plasma.

La figure 1 indique les résultats obtenus pour différents réglages de la puissance du générateur d'ultrasons. En fait, ils ont été portés, non pas en fonction de cette puissance, mais en fonction du débit de solutions nébulisées. Ceux-ci sont mesurés d'une part, par la variation de la quantité de solutions présente dans la cellule de nébulisation avant et après l'expérience, d'autre part par des mesures directes de piégeage de la solution entraînée sous forme d'aérosol et pesée des pièges. La reproductibilité de ces mesures est bonne aux faibles débits, mais devient moins satisfaisante aux débits élevés par suite du manque de reproductibilité du geyser formé par les ultrasons.

On remarque que la pente de ces courbes d'étalonnage croît avec le débit des solutions nébulisées. Ceci met donc directement en évidence son influence sur la sensibilité. Par ailleurs, à partir de l'injection de ces solutions pures de niobium, nous observons une influence négligeable du débit de solutions nébulisées sur le fond continu. De ce fait la sensibilité étant augmentée, il est normal que la limite de détection se trouve diminuée.

Les résultats peuvent être également regroupés sous forme des courbes de la figure 2 qui correspondent chacune à une concentration de la solution nébulisée. Dans ce cas, l'intensité du signal observé apparaît proportionnelle au débit de solutions nébulisées. Comme au cours de dosages du niobium contenu dans le solvant recondensé, on constate que la fraction de niobium est constante et reste très voisine de 0,15, la fraction de l'échantillon qui pénètre effectivement dans le plasma est constante. Il en résulte que la densité de niobium dans le plasma est directement proportionnelle au débit des solutions nébulisées.

Ainsi se trouve mis en évidence, dans le cas particulier de solutions de niobium introduites dans un plasma, le fait que l'utilisation de la nébulisation de solutions par ultrasons permet une amélioration des performances de la méthode spectroscopique grâce à une augmentation du nombre de particules émettrices par unité de volume de la partie examinée du plasma. Cette observation nous paraît tout à fait générale, même si, pour des raisons de bonne reproductibilité des résultats, il n'est pas toujours possible d'employer des ultrasons à la puissance maximale du générateur disponible.

L'application de cette technique à des fins d'analyse chimique fera l'objet d'autres publications.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) J. D. Winefordner et T. J. Vickers, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 1947.
(2) J. P. Robin, *Méthodes Phys. Anal.* (G. A. M. S.), 1969, p. 303.
(3) A. Hell, W. F. Ulrich, N. Shifrin et J. Ramirez-Munoz, *Appl. Opt.*, 7, 1968, p. 1317.
(4) G. W. Dickinson et V. A. Fassel, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 1021.
(5) Mme N. Carrion de Rosa Brussin, *Thèse Dr. Univ.*, Université de Lyon I, 1971.
(6) J. M. Mermet et J. P. Robin, *Anal. Chem.*, 40, 1968, p. 1918.

Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein,
69621 Villeurbanne,
Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système chrome-iode.* Note (*) de MM. **Luc Guen**, **Marc Alléaume**, Mme **Rose Éholié** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Établissement du diagramme de phases par ATD et diffractométrie de rayons X. Identification des phases sur monocristaux. CrI_2 est orthorhombique et CrI_3 trigonal. CrI_2 subit une décomposition péritectique à 867°C et CrI_3 paraît présenter une fusion congruente à 857°C. Eutectique à 831°C pour une composition de 69 atomes % en iode, et eutectique dégénéré à 113°C au voisinage immédiat de l'iode.

Le système chrome-iode n'a pas été étudié jusqu'ici, mais les structures cristallines de CrI_2 (1) et de CrI_3 (2) ont été précédemment décrites.

Les différents termes du système sont préparés par union directe des éléments entre 500 et 600°C, en ampoule de silice vidée d'air et remplie d'argon sous une pression de 50 cm de mercure. Après le synthèse toutes les manipulations doivent être conduites en atmosphère rigoureusement sèche, CrI_2 et CrI_3 étant extrêmement hygroscopiques.

Divers cristaux, préparés dans des conditions variées, ont été isolés et étudiés par diffraction de rayons X, après les avoir introduits à l'abri de l'air à l'intérieur de fins capillaires en verre de Lindemann. L'étude des monocristaux a été effectuée par la méthode de Weissenberg. CrI_2 est orthorhombique, de paramètres

$$a = 3,90 \text{ Å}, \quad b = 7,57 \text{ Å}, \quad c = 13,54 \text{ Å}.$$

La maille contient quatre masses formulaires (d_{calc} 4,96 g.cm^{-3}, d_{mes} 4,92 g.cm^{-3}). Les réflexions observées correspondent aux conditions :

$$hkl \text{ avec } k + h = 2n;$$
$$0kl \text{ avec } k = 2n; \quad h0l \text{ avec } h = 2n \text{ et } l = 2n;$$
$$hk0 \text{ avec } h + k = 2n; \quad h00,\ 0k0 \text{ et } 00l \text{ avec } h \text{ ou } k \text{ ou } l \text{ pair.}$$

Plusieurs groupes d'espace sont possibles : C*mcm*, C 2 *cm* et C *mc* 2_1. Nous ne retrouvons pas le réseau monoclinique C 2/*m*, pseudo hexagonal, précédemment décrit par Tracy et coll. (1), à partir, il est vrai, de l'étude partielle d'un seul cristal. Ce réseau a pour paramètres

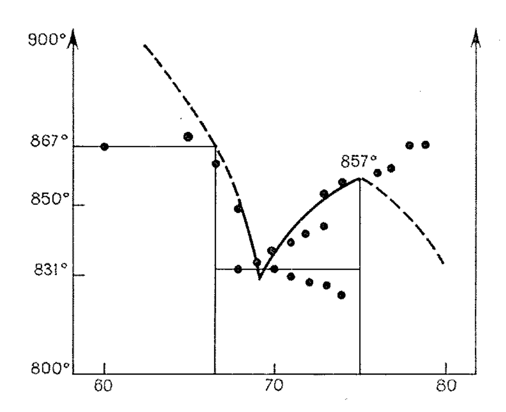
$$a' = 7,545 \text{ Å}, \quad b' = 3,929 \text{ Å}, \quad c' = 7,505 \text{ Å}, \quad \beta = 115°31'.$$

Le volume de cette maille monoclinique est exactement deux fois plus petit que celui de la maille orthorhombique, et il est évident qu'il s'agit

dans les deux cas du même composé. Les valeurs des paramètres sont en relation simple les unes avec les autres :

$$a = b', \qquad b = a', \qquad c = 2\,c' \sin \beta,$$

mais il n'existe pas une coïncidence simple des deux réseaux. Le réseau monoclinique ne permet pas d'attribuer des indices à toutes les réflexions du diffractogramme que nous décrivons (tableau I). Par ailleurs, Tracy et coll. n'ont pas publié la lecture du diffractogramme de poudre correspondant à leur cristal. Pour expliquer cette contradiction nous avons



Portion du diagramme de phases Cr-I comprise entre 58 et 82 % en atomes d'iode.

pensé à l'existence possible de deux variétés de CrI_2, qui correspondraient aux deux réseaux ci-dessus. Cependant, nous n'avons jusqu'ici observé qu'un seul type de diffractogramme quelles que soient les conditions de recuit ou de trempe de CrI_2. De même, nous n'avons observé qu'une seule sorte de monocristal malgré la diversité de nos conditions de préparation. En particulier, dans les conditions indiquées par Tracy et coll. (sublimation sous une pression de 25 cm de mercure d'argon, la masse étant portée à 825°C), nous n'avons obtenu que des cristaux orthorhombiques. Enfin, aucun accident thermique n'indique un éventuel changement de phases sur les courbes d'analyse thermique différentielle.

La structure de CrI_2 orthorhombique est en cours d'étude ([3]).

La structure de CrI_3 a déjà été décrite par Handy et Gregory ([2]), à partir d'un diagramme de poudre. Nous avons confirmé leurs conclusions à l'aide de diagrammes de Weissenberg d'un monocristal. Le réseau est hexagonal :

$$a = 6{,}85\ \text{Å}, \qquad c = 19{,}89\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 2{,}90.$$

La maille contient six masses formulaires ($d_{calc} = 5{,}33\ g.cm^{-3}$). Les réflexions observées ne présentent pas d'autres conditions d'existence

que 000 l avec $l = 3n$, et sont donc compatibles avec le groupe spatial P 3_2 12 proposé par Handy et Gregory. La qualité de notre cristal ne nous permet pas une étude plus approfondie de la structure. Le diffractogramme que nous décrivons ici (tableau II) est plus riche en raies faibles que celui précédemment publié par Handy et Gregory.

Le diagramme de phase a été établi par ATD sur des produits contenus dans de petites ampoules de silice scellées sous 50 cm d'argon et préparés à 600°C. Lorsque les préparations sont effectuées à plus haute température on observe une altération des produits qui se manifeste par un abaissement des températures des accidents thermiques. L'analyse thermique est réalisée avec une vitesse de variation de la température de 5° par minute. La traversée du liquidus n'a pu être observée qu'entre CrI_2 et CrI_3.

Tableau I

Diffractogramme du composé CrI_2

d (Å)	h k l	I (%)
3,644	0 2 1	9
3,388	1 1 0 / 0 0 4	100
3,323	0 2 2	65
3,093	1 1 2	45
2,900	0 2 3	13
2,750	1 1 3	15
2,414	1 1 4	12
2,265	0 0 6	3
2,204	0 2 5	2
2,135	1 1 5	17
2,121	1 3 0	40
2,094	1 3 1	16
2,021	1 3 2	3
1,958	2 0 0	18

Tableau II

Diffractogramme du composé CrI_3

d (Å)	h k l	I (%)
6,60	0 0 3	20
3,304	0 0 6	31
3,240	1 1 2	79
2,821	1 1 4	100
2,187	1 1 7	5
2,004	1 1 8	35
1,977	3 0 0	39
1,893	1 1 3	3
1,719	1 1 10	9
1,689	3 0 6	29
1,654	2 2 3 / 0 0 12	8
1,618	2 2 4	16
1,414	2 2 8	7
1,402	3 1 10	2

CrI_2 subit une décomposition péritectique à 867°C observée sur tous les produits de composition comprise entre 10 et 60 atomes % d'iode. CrI_3 semble présenter une fusion congruente à 857°C. Cependant, nous enregistrons sur les diagrammes d'analyse thermique des échantillons contenant 76 à 80 atomes % d'iode des phénomènes situés à température plus élevée. Nous sommes en réalité très fortement handicapés, dans cette région, par la tension de vapeur élevée de l'iode, qui conduit fréquemment à l'explosion des ampoules scellées. Il se pourrait que les phénomènes thermiques traduisent l'existence d'une phase (CrI_4 ?) qui ne serait stable qu'à haute température, et aurait une fusion congruente à 868°C. Simultanément, la fusion de CrI_3 cesserait d'être congruente. Mais d'autres phénomènes peuvent être invoqués pour expliquer ces anomalies, en relation avec les équilibres faisant intervenir la vapeur d'iode. Dans l'état actuel des choses, nous admettons la congruence de CrI_3.

Entre CrI_2 et CrI_3 existe un eutectique, situé à 831°C pour une teneur de 69 % en iode. Du côté riche en iode, l'eutectique est pratiquement dégénéré : nous l'observons à 113°C au voisinage immédiat de l'iode.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) J. W. Tracy, N. W. Gregory, J. M. Stewart et E. C. Lingafelter, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 460-463.

(2) J. W. Handy et N. W. Gregory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 891-893.

(3) Mlle Besrest et P. Laruelle (à paraître).

Laboratoire de Chimie minérale,
Laboratoire de Physique,
Faculté des Sciences d'Abidjan,
B. P. n° 4322,
Abidjan, Côte-d'Ivoire
et
Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
Université Paris V,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'hydrolyse photochimique du trans-tétrachlorodipyridino-iridium III.* Note (*) de Mme **Myriam Lamache** et Mlle **Fernande Larèze**, présentée par M. Georges Chaudron.

En milieu neutre, l'irradiation de solutions diluées de $Ir\,py_2Cl_4^-$-*trans* conduit successivement aux composés $Ir\,py_2\,(H_2O)Cl_3$, $Ir\,py_2\,(H_2O)_2Cl_2^+$, $Ir\,py_2\,(H_2O)_4^{3+}$. En milieu alcalin, il est possible d'obtenir les composés mononucléaires : $Ir\,py_2\,(OH)\,Cl_3^-$, $Ir\,py_2\,(OH)_2Cl_2^-$ puis $Ir\,py_2\,(H_2O)\,(OH)_3$.

Les complexes chloropyridinés de l'iridium III : de formule générale $[Ir\,py_nCl_{6-n}]^{(n-3)+}$, étudiés par M. Delépine et F. Larèze [(1), (2), (3)] sont sensibles à l'action de la lumière ou de la chaleur qui provoquent des réactions de substitution de Cl^- (ou py) par H_2O. Ainsi, la lumière solaire transforme l'anion $Ir\,py_2\,Cl_4^-$-*trans* en $Ir\,py_2\,(H_2O)\,Cl_3$-*trans* qui peut subir en milieu alcalin une nouvelle hydrolyse conduisant à un mélange de $Ir\,py_2\,(H_2O)_2\,Cl_2^+$, $(Ir\,py_2\,Cl_3)_n$ et d'un composé orange de formule non encore déterminée. Les études, faites en solutions relativement concentrées ($|Ir| > 3.10^{-2}$ M) consistaient en séparations et analyses de sels solides, la solubilité des composés hydrolysés étant généralement inférieure à 10^{-2} M. Ces composés absorbant essentiellement dans l'ultraviolet, nous avons repris leur étude en utilisant une source de rayonnement très efficace émettant elle aussi dans l'ultraviolet (lampe « Hanovia » à moyenne pression de mercure). Les solutions de $Ir\,py_2\,Cl_4^-$-*trans* irradiées sont 5.10^{-4} ou 10^{-3} M. Leur évolution a été suivie par spectrophotométrie, et les concentrations en Cl^- libre déterminées par potentiométrie ou polarographie (dans ce cas, le sel de fond utilisé est $NaNO_3$, un pont à nitrate est intercalé entre l'électrode de référence à calomel saturé et la cellule polarographique) : la hauteur du courant anodique est proportionnelle à $|Cl^-|$ tant que $|Cl^-| \leq 2.10^{-3}$ M.

Nous avons vérifié qu'il n'y a pas libération de py lors des irradiations par l'absence de précipitation lorsqu'on utilise comme réactif une solution concentrée (0, 1 M) d'acide phospho-12-tungstique, dont le sel de pyridinium très peu soluble précipiterait si $|py|$ libre $\geq 5.10^{-4}$ M.

1. Irradiations en milieu neutre. — Le spectre A de la solution de départ 5.10^{-4} M en $Ir\,py_2\,Cl_4^-$-*trans* (*fig.* 1) présente deux maximums à 266,5 et 315 mμ et n'évolue pas à l'obscurité. Par irradiation, il se déplace peu à peu vers les faibles longueurs d'onde, tout en passant par 4 points isobestiques; au bout de 2 h d'exposition, 1 Cl^- par atome d'iridium est libéré, et le spectre B est alors identique à celui obtenu après dissolution de $Ir\,py_2\,(H_2O)\,Cl_3$, H_2O-*trans* (maximums à 262,5 et 305 mμ). La réaction

$$Ir\,py_2Cl_4^- + H_2O \xrightarrow{h\nu} Ir\,py_2\,(H_2O)\,Cl_3 + Cl^-$$

ne semble pas réversible, le spectre d'une solution 10^{-3} M de Ir py_2 (H_2O) Cl_3, 0,2 M en NaCl n'évoluant pas quand on la maintient à l'obscurité.

La courbe de titrage par NaOH de Ir py_2 (H_2O) Cl_3 montre une acidité faible de pK 7,28; comme elle ne varie pas avec la concentration, la neutralisation se fait sans variation de la condensation, et l'espèce formée a ainsi pour formule Ir py_2 (OH) Cl_3^-; son spectre est différent de celui de Ir $py_2(H_2O)$ Cl_3 : il présente deux maximums à 282,5 mμ ($\varepsilon = 7\,500$) et 330 mμ ($\varepsilon = 4150$).

Les solutions de Ir py_2 (H_2O) Cl_3 irradiées à leur tour, subissent des modifications analogues aux précédentes : leurs spectres passent par de nouveaux points isobestiques tant que le nombre Cl^- d'ions libérés par mole

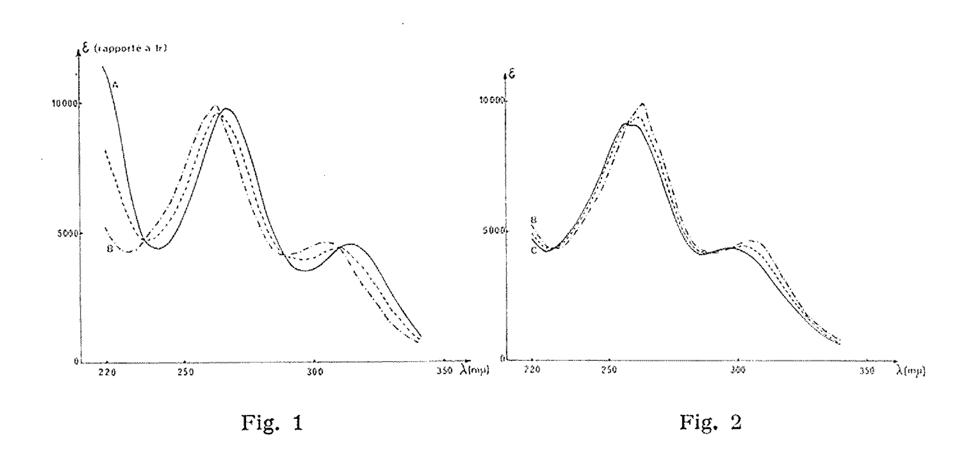


Fig. 1 Fig. 2

de complexe B reste ≤ 1 (*fig.* 2). Après 16 h d'exposition, il y a libération de 1 Cl^- par Ir py_2 (H_2O) Cl_3. Le nouveau composé formé : Ir py_2 $(H_2O)_2$ Cl_2^+. (dont le spectre C présente des maximums à 257,5, 262,5 et 297,5 mμ) est un diacide de pK 6,17 et 7,73. Les courbes potentiométriques effectuées à différentes concentrations sont ici encore confondues; l'espèce provenant de la neutralisation de C est donc non condensée, soit : Ir py_2 $(OH)_2$ Cl_2^-. Nous avons représenté sur la figure 3, en traits pleins, les spectres de Ir py_2 $(H_2O)_2$ Cl_2^+ : C et Ir py_2 $(OH)_2$ Cl_2^- : C″ et en traits pointillés celui de Ir py_2 (H_2O) (OH) Cl_2 : C′. Ce dernier, ne pouvant être obtenu expérimentalement puisque les pK du diacide sont trop rapprochés, a été calculé à partir des trois spectres expérimentaux obtenus par neutralisation partielle de Ir py_2 $(H_2O)_2$ Cl_2^+ (pour $x = 0{,}5$, 1 et 1,5 OH^-/Ir) et après avoir calculé pour ces mélanges (grâce aux pK du diacide) les pourcentages respectifs de Ir py_2 $(H_2O)_2Cl_2^+$, Ir py_2 (H_2O) (OH) Cl_2, Ir py_2 $(OH)_2$ Cl_2^-. Les spectres ainsi calculés dont la moyenne est représentée en pointillé correspondent à 4 % près.

Si l'on poursuit l'irradiation d'une solution 5.10^{-4} M de Ir $py_2(H_2O)_2Cl_2^+$, plus de 100 h sont nécessaires pour atteindre un nouveau spectre limite D, qui ne varie plus en prolongeant l'irradiation; les 2 Cl^- de Ir $py_2(H_2O)_2Cl_2^+$ sont alors libérés, tandis que la pyridine reste complexée. Les spectres passant par les points isobestiques de C et D = Ir $py_2(H_2O)_4^{3+}$ sont combinaisons linéaires de ceux-ci (*fig.* 4) : il n'est donc pas possible d'obtenir dans ces conditions le complexe Ir $py_2(H_2O)_3Cl^{2+}$, à 1 Cl^-/Ir. Aux faibles concentrations : $|Ir| \leq 10^{-4}$ M, la courbe de neutralisation par la soude de Ir $py_2(H_2O)_4^{3+}$ présente un point d'équivalence pour 3 OH^-/Ir correspondant à la formation de Ir $py_2(H_2O)(OH)_3$. Lorsque $|Ir| > 10^{-4}$ M, cette espèce précipite. Nous avons constaté que ce comportement est voisin de celui de l'ion Cr $py_2(H_2O)_4^{3+}$ [4] violet-rouge; mais pour ce dernier,

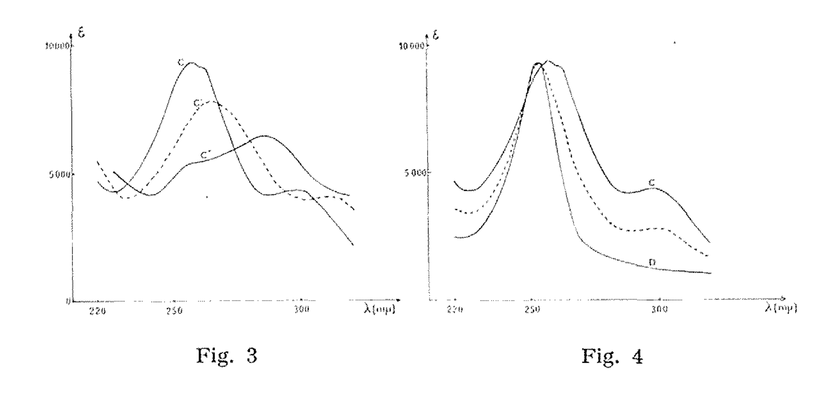


Fig. 3 Fig. 4

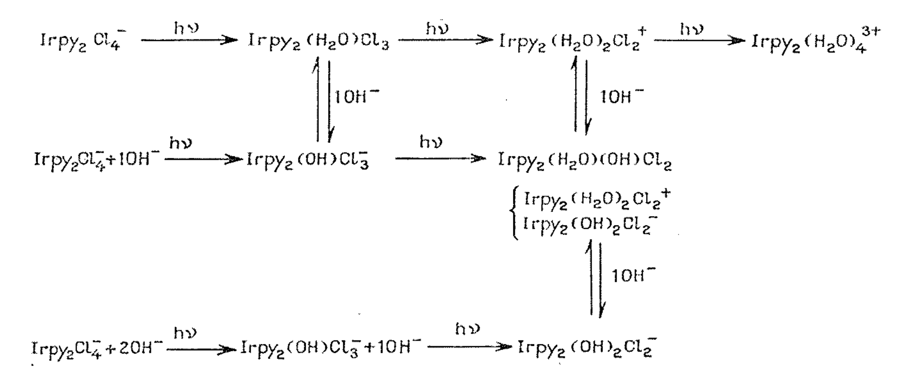
la précipitation est complète pour 2 OH^-/Cr avec formation d'un précipité gris-vert d'un dérivé de Cr $py_2(H_2O)_2(OH)_2^+$.

Les deux premiers pK de Ir $py_2(H_2O)_4^{3+}$ sont 5,50 et 6,25.

2. Irradiations en milieu alcalin. — La substitution de OH^- à Cl^- ne se produit que lorsqu'on irradie les solutions; elle est alors plus rapide que la substitution de H_2O à Cl^-. Ainsi, l'irradiation d'une solution 5.10^{-4}M en Ir $py_2Cl_4^-$-*trans* permet d'obtenir en moins d'une heure le dérivé hydroxo Ir $py_2(OH)Cl_3^-$ lorsqu'elle a été additionnée de 1 OH^-/Ir, et en 5 h Ir $py_2(OH)_2Cl_2^-$ lorsquelle a été additionnée de 2 OH^-/Ir. Ce dernier composé redonne Ir $py_2(H_2O)_2Cl_2$ par addition de 2 H^+/Ir.

En conclusion. — L'irradiation en milieu neutre de Ir $py_2Cl_4^-$-*trans* permet d'obtenir successivement Ir $py_2(H_2O)Cl_3$, Ir $py_2(H_2O)_2Cl_2^+$ et Ir $py_2(H_2O)_4^{3+}$. Le déplacement progressif vers les faibles longueurs d'onde des maximums d'absorption de ces complexes lorsque croît le nombre de moles H_2O aux dépens des Cl^- s'explique par le fait que le champ du ligande H_2O est plus intense que celui du chlorure : d'où une énergie d'excitation accrue.

Tenant compte du fait que les réactions de substitution de H_2O (ou OH^-) à Cl^- ne se font que sous l'action de la lumière et ne sont pas réversibles, nous résumerons par le tableau suivant les résultats obtenus :



(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) DELÉPINE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2468.
(2) DELÉPINE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 27.
(3) LARÈZE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 307.
(4) PFEIFFER et OSANN, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 4032.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S. n° 146,
Université de Paris VI,
8, rue Cuvier, 75005 Paris.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de l'acide antimoine* (V) *tartrique*. Note (*) de MM. **Jacques Mazières** et **Jean Lefebvre**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'acide antimoniotartrique existe en solution sous deux formes, l'une monomère, l'autre dimère. La constante d'équilibre entre ces deux formes a été déterminée et une structure proposée.

Une étude précédente, effectuée au laboratoire ([1]), avait montré que l'acide (*d*) tartrique et l'antimoniate de potassium $KSb(OH)_6$ se combinent dans la proportion de 1 pour 1 et que, dans ce complexe, une partie seulement des acidités carboxyliques est décelable lors d'un titrage rapide par une base. Nous allons montrer que l'acide antimoniotartrique existe en fait sous deux formes.

En faisant varier la concentration de mélanges équimoléculaires d'acide tartrique et d'antimoniate de potassium, nous avons remarqué que, lorsque l'équilibre de formation est atteint, la proportion d'acidité titrable immédiatement (ou de fonction carboxylique non combinée) dépend de la concentration. Nous avons constaté que le nombre de protons neutralisés par atome-gramme de Sb (V), tend vers zéro lorsque la concentration du mélange devient grande (soit 0,15 H^+ pour une concentration 1,4 M) et vers 1 lorsque la concentration devient faible. Les résultats démontrent l'existence de deux espèces différant par leur condensation et leur acidité :

— l'une qui prédomine aux fortes concentrations et qui a donc le degré de polymérisation le plus élevé, dépourvue d'acidité libre;

— l'autre qui prédomine aux faibles concentrations et qui a donc le degré de polymérisation le moins élevé, et une acidité libre.

Des mesures de viscosité et de diffusion de la lumière sur des solutions concentrées ont permis d'écarter l'éventualité de très hautes condensations comme on en rencontre pour l'acide polyantimonique et d'envisager l'emploi d'une méthode convenant à la détermination précise de degrés de polymérisation peu élevés.

Soient M et P les deux formes du complexes antimoniotartrique, *m* et *p* leurs degrés de condensation respectifs (*m* inférieur à *p*).

On a

$$p\,\mathrm{M} \rightleftharpoons m\,\mathrm{P}, \qquad \mathrm{K} = \frac{|\mathrm{P}|^m}{|\mathrm{M}|^p},$$

ce qui entraîne une relation de la forme

$$\log \mathrm{P} = \frac{p}{m} \log \mathrm{M} + \mathrm{Cte}. \qquad (1)$$

Nous avons fait varier la concentration du mélange équimoléculaire d'acide tartrique et d'antimoniate de potassium et déterminé M et P

à partir des courbes de titrage rapide. La courbe représentative de la fonction (1) est une droite dont la pente égale à deux donne le rapport des degrés de condensation des deux espèces; l'ordonnée à l'origine permet d'atteindre le pK.

L'interprétation la plus simple, qui a l'avantage d'expliquer parfaitement les acidités libres observées, consiste à dire qu'il s'agit d'un mélange monomère-dimère qui correspond à l'équilibre suivant :

$$2\,SbTH_2^- \rightleftharpoons Sb_2T_2H_4^{2-}, \qquad K = 18.$$

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué une cryoscopie en milieu sulfate de sodium, les résultats suivants montrent que le degré de condensation moyen déterminé par cryométrie est compris entre 1 et 2 et concorde bien (compte tenu de l'exactitude de la méthode avec celui calculé à l'aide de la constante).

Concentration	Degré de condensation moyen — mesuré par cryométrie	Degré de condensation moyen — calculé avec K
0,5	1,90	1,67
0,25	1,50	1,56
0,125	1,35	1,45

Structure proposée pour la forme monomère de l'acide antimoniotartrique. — Dans ce qui précède, nous avons démontré que la forme monomère antimoniotartrique possède une fonction carboxyle libre, de sorte que l'on peut envisager pour sa structure l'un ou l'autre des trois schémas suivants :

Le premier est probablement à exclure car les acides carboxyliques simples tel l'acide acétique ne donnent pas de complexe stable avec $Sb(OH)_6^-$. Nous avons éliminé le second à la suite des expériences suivantes :

Si l'on ajoute au complexe hydrogénoantimoniotartrate $SbTH^{2-}$ (2) la quantité de base nécessaire à sa neutralisation (soit 1 OH par Sb), le pouvoir rotatoire de la solution varie avec le temps; à la fin de la réaction il correspond à un mélange renfermant 27 % de tartrate sous forme de

complexe antimoniotartrate SbT^{3-}. Le monomère de l'acide antimoniotartrique $SbTH_2^-$ peut de même être neutralisé (ce qui nécessite 2 OH^- par Sb) mais on obtient alors un mélange plus riche en complexe (51 %) [3]. La neutralisation de ces deux composés conduisant à un état final différent, il est naturel de leur attribuer une structure différente.

Nous proposons une structure à trois liaisons pour le monomère et à deux pour l'hydrogénoantimoniotartrate :

Ceci se justifie par la plus grande proportion de SbT^{3-} obtenue lors de la neutralisation du monomère. En effet, il est plus facile d'obtenir SbT^{3-} à partir d'un composé à trois liaisons où il suffit de rompre la liaison (1), plutôt que d'un composé à deux liaisons où il faut à la fois rompre la liaison (1) et former la liaison (3).

Pour le dimère, la structure suivante rend bien compte de l'absence de fonction carboxyle libre.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) N. Salvinien, Diplôme d'Études supérieures, Paris, 1965.

(2) Ce complexe est obtenu par addition de 1 OH^- à 1 acide antimoniotartrique. Son existence a été prouvée dans une Note précédente (*Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2129).

(3) Ceci résulte de l'étude de l'influence de la concentration de l'acide antimoniotartrique (donc de la proportion de monomère) sur la proportion de SbT^{3-} à la fin de la réaction de neutralisation, l'extrapolation à concentration nulle correspondant au monomère seul en solution.

Laboratoire de Chimie III,
Université de Paris VI,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 146,
8, *rue Cuvier*, 75005 *Paris*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Coordination de* Ni (II) *et* Fe (II) *avec le système redox hydroxybenzamidoxime-acide benzonitrosolique.* Note (*) de Mlle **Françoise Valentini** et M. **Pierre Gouzerh**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons précédemment étudié les complexes formés par le système redox réversible hydroxyacétamidoxime ($[H_2ZO]$ H)/acide éthylnitrosolique ([ZO] H) avec Ni (II) ([1]) et Fe (II(([2]). On en a dégagé deux résultats essentiels : 1° la très grande stabilité des complexes de Ni (II) renfermant une molécule de la forme réduite du coordinat ($[H_2ZO]$ H) et une molécule de la forme oxydée ([ZO] H); 2° la stabilisation de la valence 2 de Fe par l'ion éthylnitrosolate. La présente Note étend ces résultats au système hydroxybenzamidoxime (C_6H_5C (NOH) NHOH = $[H_2BO]$ H)/acide benzonitrosolique (C_6H_5C (NOH) NO = [BG] H).

L'hydroxybenzamidoxime a été préparée selon la méthode d'Armand ([3]). Relativement stable en milieu acide où elle s'hydrolyse lentement en acide benzohydroxamique, elle se dismute par contre rapidement en milieu alcalin suivant la réaction

$$2\,C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NHOH\\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{matrix} \rightleftharpoons C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{matrix} + C_6H_5C\begin{matrix}\diagup N=O\\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{matrix}$$

qu'on peut suivre par polarographie car $[H_2BO]$ H et [BO] H forment un système réversible ($E_{1/2} = 0$ V E. C. S. à pH 7,0); elle est sensible dès pH 7,50. Contrairement à l'ion éthylnitrosolate, l'ion benzonitrosolate ne peut être obtenu à l'état pur [([3]), ([4])].

1. Complexes avec Ni (II). — 1° *Système* Ni (II)-$[H_2BO]$ H. — Il est notamment caractérisé par une grande sensibilité à l'oxygène et une exaltation de la dismutation de $[H_2BO]$ H. Cette dernière propriété exclut pratiquement toute étude en solution de la formation du complexe entre Ni (II) et $[H_2BO]$ H; celui-ci est toutefois facilement obtenu à l'état solide en raison de sa très faible solubilité :

— A une solution désaérée de $NiCl_2$ (0,001 mole dans 10 ml H_2O) on ajoute 0,002 mole de $[H_2BO]$ H en solution dans le minimum de méthanol; le précipité vert clair qui se forme est aussitôt filtré, lavé au méthanol puis à l'éther. L'analyse du solide est en accord avec la formule Ni $(H_2BO)_2$.

2° *Composé mixte* Ni (II)-$[H_2BO]$ H-[BO]H. — L'étude spectrophotométrique de l'oxydation par l'iode, à pH > 5, d'un mélange Ni (II)-$[H_2BO]$ H conduit au même résultat qu'avec le mélange Ni (II)-$[H_2ZO]$ H ([1]) : elle met en évidence la formation d'un complexe mixte renfermant, par atome

de nickel, une molécule de [H_2BO] H et une molécule de [BO] H. De plus, la variation, avec le pH, du spectre des solutions oxydées (elles sont vertes à pH 4, bleues à pH 7) suggère, comme en série aliphatique ([1]), l'existence de deux formes du complexe mixte; toutes deux ont été isolées.

— On dissout 0,001 mole de $NiCl_2$ dans 20 ml de tampon acétique 0,5 M de pH 4; on ajoute 0,002 mole de [H_2BO] H en solution dans CH_3OH; par agitation à l'air, le mélange devient bleu vert et un précipité se forme. Le solide recueilli est en fait un mélange des deux complexes Ni (BO) (H_2BO) et K [Ni (BO) (HBO)]; la purification utilise la différence de solubilité des deux composés dans CH_3OH : on lave avec CH_3OH jusqu'à ce que le filtrat, d'abord bleu, devienne vert; on lave alors à l'éther et on sèche sous vide. Le complexe ainsi obtenu possède la formule Ni (BO) (H_2BO);

(a) (b)

Fig. 1

(*a*) [(H_2BO) (BO) Ni]; (*b*) [(HBO) (BO) Ni]$^-$.

il se présente sous la forme d'aiguilles vert foncé; il est peu soluble dans CH_3OH, l'éther et l'acétone, davantage dans le D. M. S. O. et le D. M. F.

— A une solution acétonique de Ni (BO) (H_2BO) on ajoute un équivalent de KOH méthanolique; après concentration de la solution bleue obtenue et addition d'éther, un précipité bleu apparaît; il est filtré, lavé à l'éther et séché; il répond à la formule K [Ni (BO) (HBO)].

La figure 1 représente les structures possibles des deux complexes.

La très faible solubilité de Ni (BO) (H_2BO) empêche la détermination précise de son pK; en milieu hydroacétonique 50-50 celui-ci est de l'ordre de 3,7 contre 5,7 pour Ni (ZO) (H_2ZO); l'accroissement de l'acidité s'explique par l'influence du groupe C_6H_5 attracteur d'électrons.

De même que pour le complexe Ni (H_2ZO) (ZO), l'action des ions OH^- sur Ni (H_2BO) (BO) ne se limite pas à la formation de Ni (HBO) (BO)$^-$; cette dernière espèce réagit elle-même avec un excès d'ions OH^-.

Le spectre limite, atteint pour un rapport OH^-/complexe au moins égal à 20, ressemble fortement à celui de l'espèce formée, dans les mêmes conditions, à partir de Ni (NZO) (ZO) ([1]). Le complexe a été isolé de la façon suivante :

— A une solution acétonique de Ni (H_2BO) (BO), on ajoute un excès de KOH méthanolique jusqu'à formation d'un précipité; celui-ci est filtré,

lavé à l'acétone puis à l'éther. L'analyse donne K/Ni = 2, ce qui conduit à attribuer au composé la formule K_2 [Ni (HBO) (BO) (OH)] ([6]).

Le système étudié est donc caractérisé, comme en série aliphatique ([1]), par la stabilité remarquable des complexes mixtes renfermant une molécule d'hydroxyamidoxime (forme réduite du coordinat) et une molécule d'acide nitrosolique (forme oxydée).

La figure 2 présente les spectres des composés Ni (H_2BO) (BO), K [Ni (HBO) (BO)] et K_2 [Ni (HBO) (BO) (OH)].

2. Complexes avec Fe (II). — Ley ([5]) a signalé que l'addition de Fe^{3+} à une solution de [H_2BO] H s'accompagne de l'apparition d'une intense

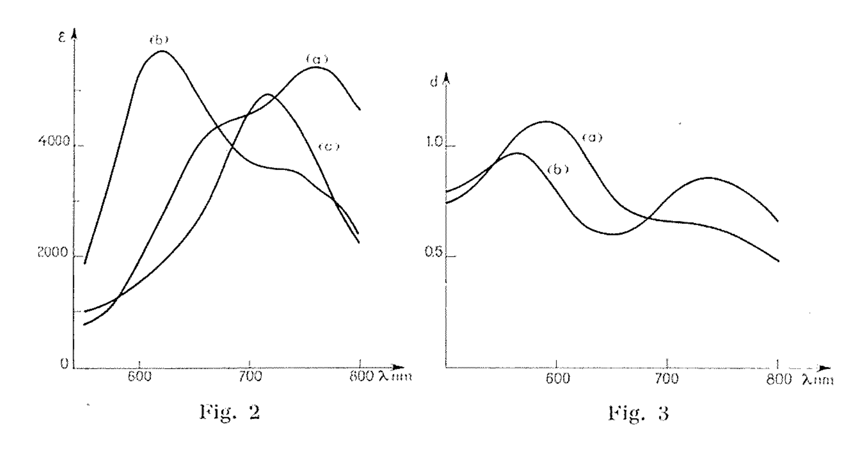


Fig. 2

Fig. 3

Fig. 2. — Spectres des différents « mixtes ».
(*a*) [(H_2BO) (BO) Ni] dans CH_3COCH_3; (*b*) [(HBO) (BO) Ni]$^-$ pH 6,80;
(*c*) [Ni (HBO) (BO) (OH)]$^{--}$ NaOH 0,1 N.

Fig. 3. — Spectres des complexes avec Fe (II).
pH 5,30; [H_2BO] H/Fe (III) = 1/2; [H_2BO] H = 8.10^{-4} M; l = 1 cm;
(*a*) [Fe_2 $(BO)_3$] ; (*b*) [Fe $(BO)_3$]$^-$.

coloration bleue. La comparaison avec le système Fe-[H_2ZO] H-[ZO] H précédemment décrit ([2]) nous a permis de préciser la nature des complexes formés.

a. Système Fe (II)-[H_2BO] H. — Il se caractérise comme les systèmes Fe (II)-[H_2ZO] H ([2]) et Ni (II)-[H_2BO] H ([1]) par une très grande sensibilité à l'oxygène et une dismutation accentuée de l'hydroxyamidoxime. Au-dessus de pH 4 les solutions deviennent rapidement bleues, les complexes formés peuvent être plus commodément étudiés à partir du système Fe (III)-[H_2BO] H.

b. Système Fe (III)-[H_2BO] H. — En tampon acétique Fe (III) oxyde [H_2BO] H avec formation d'une espèce bleue très absorbante; la réaction

est instantanée; le spectre de la solution obtenue, enregistré rapidement ressemble fortement à celui du complexe [Fe_2 (ZO_5)]$^-$ formé, dans les mêmes conditions, à partir de Fe (III) et de [H_2ZO] H ([2]). Il se transforme rapidement lorsqu'on est en présence d'un excès de [H_2BO] H; le spectre final est analogue à celui de l'espèce [Fe (ZO_3)]$^-$ (*fig.* 3). Cette étude nous permet donc de conclure à la formation de deux complexes de formules respectives [Fe_2 $(BO)_5$]$^-$ et [Fe $(BO)_3$]$^-$.

Le premier de ces composés a été obtenu à l'état solide : par addition de [H_2BO] H à une solution 0,1 M de Fe (III) en tampon acétique (pH 5,40), il y a précipitation d'un solide bleu répondant à la formule Na [Fe_2 $(BO)_5$].

Il apparaît donc que l'ion benzonitrosolate (BO^-) est stabilisé par la complexation avec Fe (II) qui se trouve ainsi lui-même stabilisé par rapport à Fe (III).

(*) Séance du 12 juin 1972.

([1]) F. Valentini, P. Gouzerh et P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 601.

([2]) F. Valentini, P. Gouzerh et P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 689.

([3]) J. Armand et R. M. Minvielle, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2512.

([4]) H. Wieland et H. Bauer, *Ber. d. chem. Ges.*, 29, 1906, p. 1180.

([5]) H. Ley, *Ber. d. Chem. Ges.*, 31, 1898, p. 2126.

([6]) Une composition a été obtenue pour le complexe mixte le plus alcalin préparé à partir de [H_2ZO] H et [ZO] H ([1]).

Laboratoire de Chimie IV,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence d'un hydroxyplombate de strontium non stœchiométrique.* Note (*) de M. **Manuel Noguerol-Perez**, Mme **Irène Morgenstern-Badarau** et M. **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La mise en évidence d'un nouvel hydroxyplombate contenant du strontium, isotype des hydroxydes doubles $CdPb(OH)_6$ et $CaPb(OH)_6$, a été réalisée par l'application d'une méthode de préparation par « précipitation contrôlée » en milieu basique. Les analyses quantitatives chimique et cristallographique ont montré qu'il s'agit d'un composé non stœchiométrique de formule $Na_{2x}Sr_{1-x}Pb(OH)_6$.

La recherche de nouveaux hydroxydes mixtes de formule générale $AB(OH)_6$ a permis la découverte des premiers hydroxyplombates $M^{II}Pb^{IV}(OH)_6$ [1], ceux de calcium et de cadmium, isotypes des hydroxystannates [[2], [3]]. L'objet de cette Note est la mise en évidence d'un troisième hydroxyplombate, celui de strontium.

L'application de la méthode de préparation par « précipitation contrôlée » mise au point par l'un de nous [4], au système PbO_2-SrO-H_2O, en milieu basique, a conduit à l'établissement du mode opératoire suivant : le complexe 1/1 [Sr^{2+}-NITA] est formé tout d'abord; la solution (10^{-3} M) de ce complexe est portée à pH 10,5, puis est mélangée en quantité équimoléculaire à la solution de plombate de sodium à pH 13,5 sous barbotage d'argon. Le mélange dont le pH est ajusté à 13, est porté à 60°C et une agitation est maintenue à cette température pendant 24 h. Le précipité formé est ensuite lavé à l'alcool, puis séché au dessiccateur sous vide primaire dynamique. Pour éviter sa décomposition et l'apparition de PbO_2, il doit être conservé à l'abri de l'air.

L'analyse par les rayons X du précipité révèle un spectre de poudre semblable à celui des hydroxyplombates de calcium et de cadmium. L'ensemble des raies du diagramme s'indexe dans un système cubique simple. Un examen rapide montre que les valeurs relatives des intensités de raies de diffractions sont les mêmes que pour les hydroxydes de calcium et de cadmium. Cette analyse qualitative a conduit à admettre, par analogie, l'existence d'un composé de formule $SrPb(OH)_6$ isotype de $CdPb(OH)_6$ et $CaPb(OH)_6$ et des hydroxystannates $M^{II}Sn(OH)_6$.

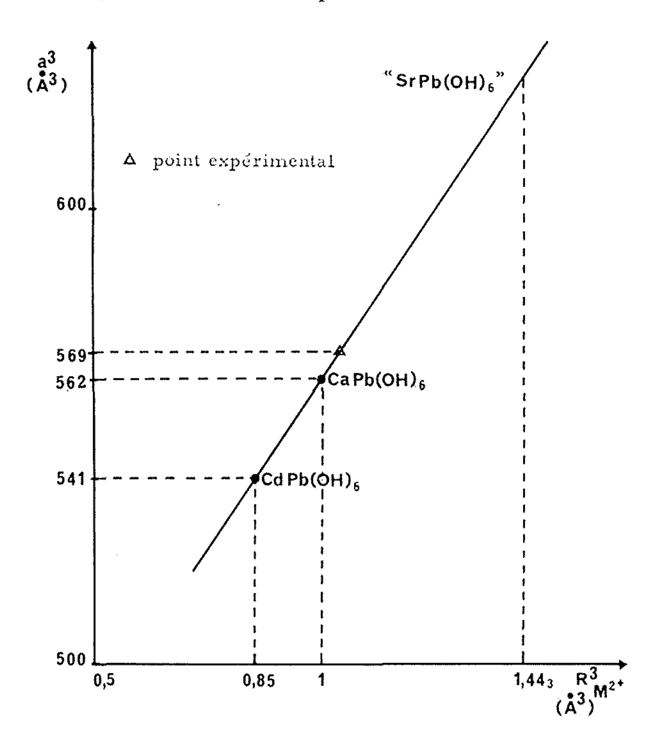
Cependant des analyses quantitatives chimiques et cristallographiques ont donné les résultats expérimentaux suivants :

— l'analyse chimique a permis d'établir la formule du précipité, en tenant compte de la précision des dosages :

$$Na_{0,32\pm0,01}\,Sr_{0,84\pm0,03}\,Pb_{1\pm0,01}\,(OH)_6$$

où on remarque que le défaut important de strontium est compensé par la présence de sodium tel que l'équilibre électrique de la molécule soit maintenu;

— la mesure du paramètre cristallin est effectuée à partir des clichés Debye-Scherrer obtenus suivant le montage de Straumanis. Après correction, des erreurs systématiques de chambre et de film et à l'aide de la fonction d'extrapolation de Nelson et Riley (5), le calcul de minimisation donne pour la valeur du paramètre de maille cubique $a = 8{,}285 \pm 0{,}001$ Å, les écarts entre valeurs observées et calculées qu'expriment les résidus $\Delta_i = \sin^2 \theta_0^i - \sin^2 \theta_c^i$ étant tous compris entre 10^{-3} et 10^{-5}. Si l'on étend



aux hydroxydes la systématique que proposent Shannon et Prewitt pour des ensembles isotypes ioniques [(6), (7)], la variation du volume cristallin en fonction de la valeur $R^3_{M^{2+}}$ doit être linéaire, à condition que la substitution du divalent M^{2+} ne s'accompagne d'aucune autre modification pour l'ensemble des anions et des cations de l'édifice cristallin. Cette variation linéaire est vérifiée avec une bonne approximation pour la famille des hydroxystannates [(8), (9)]. Le fait que l'augmentation du volume cristallin observée de $CdPb(OH)_6$ à $CaPb(OH)_6$ est identique à celle mesurée pour les composés analogues de la série de l'étain (21 Å³) (9) peut justifier le tracé de la droite $a^3 = f(R^3_{M^{2+}})$. Les points représentatifs d'hydroxyplombates isotypes seraient situés sur cette droite extrapolée dans l'hypothèse où aucune anomalie ne résulte de l'échange du divalent. En fait, le volume théorique d'un hypothétique « $SrPb(OH)_6$ » repéré sur le diagramme est très au-dessus du point expérimental ;

— l'étude radiocristallographique, à partir d'intensités intégrées fournies par l'échantillon polycristallin, a été faite dans le groupe spatial P n 3. La technique de calcul mise au point pour le dépouillement des spectres de poudre ([10]) permet d'atteindre les paramètres atomiques, les taux d'occupation des sites cristallographiques, les facteurs isotropes de température des divers atomes et d'évaluer le facteur d'accord R. Cependant, la faible dimension des cristallites du précipité est responsable du nombre réduit de données aux grands angles et de la précision moyenne des mesures. Si l'on ajoute à ce fait la présence dans la même molécule, à côté du plomb et du strontium, de sodium dont le facteur de diffusion ainsi que la concentration sont relativement faibles, il n'est pas étonnant de constater que la détermination du taux de sodium dans un site cristallographique particulier n'est pas significative. C'est pourquoi nous ne présentons pas ici un affinement complet de la structure : nous nous sommes placés volontairement dans l'hypothèse simplifiée d'un composé de formule $[\square_x Sr_{1-x}] Pb (OH)_6$ décrit dans le groupe P n 3, avec quatre motifs par maille. Le calcul d'affinement conduit aux résultats suivants (les écarts-types sont notés entre parenthèses) :

	Site du plomb			Site du strontium
Taux d'occupation (par mole)...	1 (0,002)			0,69 (0,003)
	x		y	z
Paramètres atomiques de l'oxygène des groupes (OH).......	—0,073 (0,004)		0,072 (0,004)	0,259 (0,005)
$R = \frac{\sum \mid F_0 - KF_c \mid}{\sum F_0}$			0,058	
	Pb—O	Sr—O	O—O	O—O
Distances interatomiques.......	2,17 (0,015)	2,31 (0,015)	2,96 (0,02)	3,14 (0,02)

Nous avons vérifié ensuite que le fait de débloquer les facteurs de température isotropes individuels, laissait pour chaque site des valeurs d'agitation thermique comprises entre 0 et 1. La formule cristallographique

$$\square_{0,31 \pm 0,01} Sr_{0,69 \pm 0,01} Pb_{1 \pm 0,05} (OH)_6$$

bien qu'approchée, montre nettement dans le réseau type ReO_3 caractéristique des hydroxydes AB $(OH)_6$ un défaut important de strontium. De plus, si la distance Pb^{IV}—O est bien celle observée dans de nombreux oxydes où le plomb est en site octaédrique, soit $2,17_5$ Å ([6]), il n'en est pas de même pour le strontium : la valeur indicative est très nettement inférieure à celle observée pour cet élément lorsqu'il se trouve en coordinence 6, soit 2,56 Å ([6]).

L'ensemble des faits expérimentaux traduit l'impossibilité, pour nous, d'obtenir actuellement l'hydroxyplombate de strontium stœchiomé-

trique. Une interprétation peut être fournie par l'hypothèse de non-stœchiométrie de ce composé où le rapport cation/anion est supérieur à la valeur 1/3 caractéristique des structures hydroxydes type ReO_3 comme les surstructures $In(OH)_3$ ou $AB(OH)_6$. Pour pouvoir conclure, il nous faut étudier l'étendue du domaine de composition et par une étude cristallographique plus fine, établir le mécanisme de la non-stœchiométrie : est-ce le fait des cations excédentaires sodium et éventuellement strontium placés en insertion dans les cages de la structure, comme pour les bronzes, ou bien est-ce à la fois substitution du sodium au strontium dans les sites octaédriques et insertion du strontium en excès dans les sites de coordinence plus élevée du réseau type ReO_3 ? ([11]).

(*) Séance du 26 juin 1972.

([1]) C. Lévy-Clément et I. Morgenstern-Badarau, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 316.
([2]) H. Strunz et B. Contag, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 601.
([3]) I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3668.
([4]) I. Morgenstern-Badarau, Y. Billiet et A. Michel, Brevet français, 23 juin 1966, n° 66.691.
([5]) J. B. Nelson et D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, 57, 1954, p. 160.
([6]) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.
([7]) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 1427.
([8]) M. Giglio, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 324, nos 5-6, 1963, p. 225.
([9]) I. Morgenstern-Badarau, *Thèse* (à paraître).
([10]) I. Morgenstern-Badarau et A. Michel, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 109.
([11]) Mme C. Lévy-Clément et M. P. Delamoye nous ont apporté leur aide au cours de ce travail.

Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. 420,
Université de Paris XI,
Centre d'Orsay,
91400 *Orsay, Essonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagramme de phases du système* $CuFe_2O_4$-$CuGa_2O_4$. Note (*) de MM. **Jean Lopitaux**, **Alfred Erb**, **Jean-Claude Tellier** et **Michel Lenglet**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le diagramme de phases du système $CuFe_2O_4$-$CuGa_2O_4$ a été établi de la température ambiante à 700°C par diffraction X à haute température, analyse thermique différentielle et analyse thermomagnétique. Les deux composés sont entièrement miscibles au-dessus de 405°C; au-dessous il existe, pour les mixtes riches en fer, un domaine biphasé séparant une forme de haute température cubique et une forme de basse température tétragonale.

L'étude magnétique et structurale de la série des composés mixtes de formule générale

$$Cu_1^{2+} Fe_{2(1-s)}^{3+} Ga_{2s}^{3+} O_4^{2-} \qquad (0 \leq s \leq 1)$$

a déjà été abordée et a fait l'objet d'une publication (1). Le présent travail précise et complète les résultats précédents.

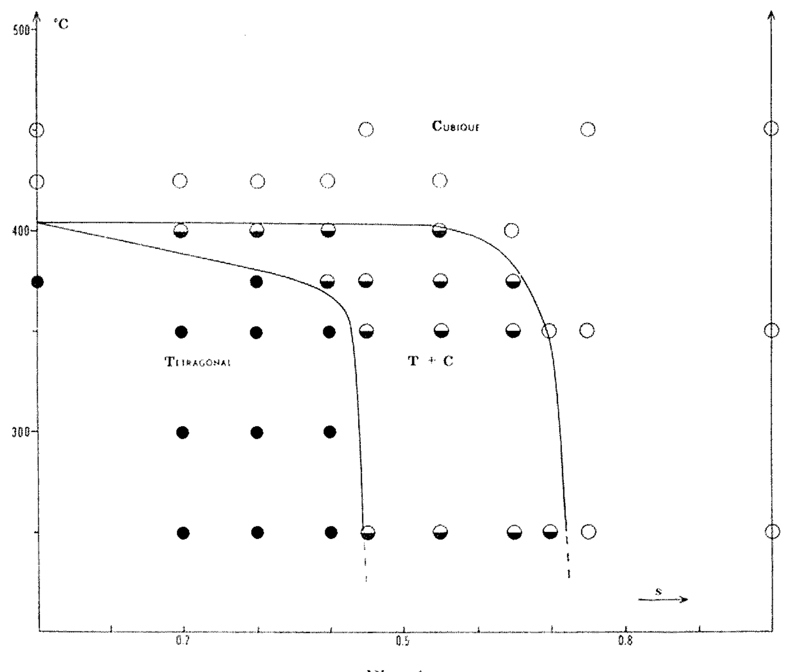


Fig. 1

La préparation des échantillons est celle antérieurement indiquée (1), mais les refroidissements lents ont été effectués, à la vitesse de 10°C/h, sous courant d'oxygène comme le préconise Mexmain (2) dans sa préparation du ferrite cuivrique.

Le diagramme de phases, établi à la pression atmosphérique normale, est limité à 700°C. Il a été obtenu grâce aux résultats fournis par :

— La diffraction des rayons X en température avec la radiation K_α du cobalt (*fig.* 1);

— L'analyse thermique différentielle pour des vitesses de montée en température de 300°C/h (*fig.* 2);

— L'analyse thermomagnétique (*fig.* 3).

Étude du diagramme de phases par diffraction des rayons X à haute température :

$s < 0,45$: les mixtes présentent à basse température la forme tétragonale caractéristique de ferrite cuivrique : le rapport c/a est de l'ordre

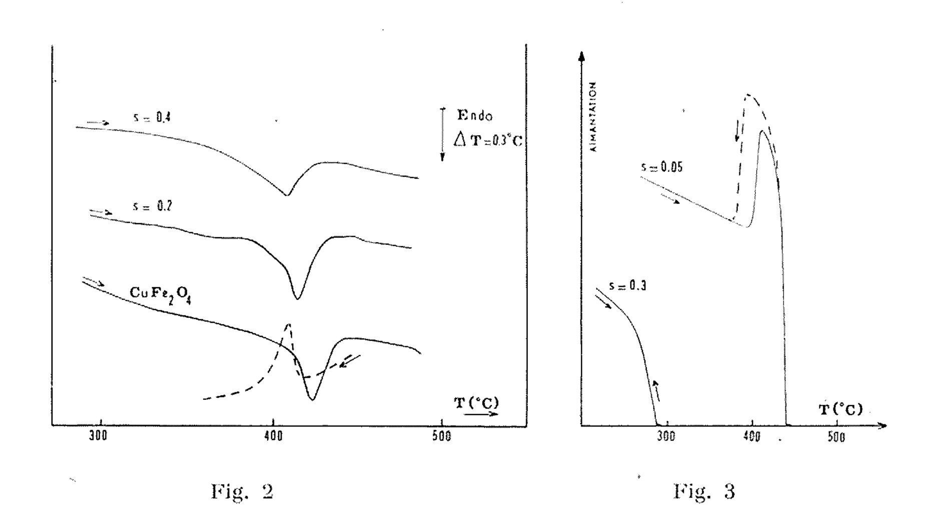


Fig. 2 Fig. 3

de 1,06. Pour $CuFe_2O_4$ nous attribuons la valeur de 405°C à la température de changement de structure;

$0,45 < s < 0,70$: domaine biphasé;

$0,70 < s < 1$: les échantillons possèdent la structure cubique spinelle dans tout l'intervalle de température envisagé. Le paramètre varie de façon continue avec s (¹).

Étude du diagramme par ATD et analyse thermomagnétique. — Les échantillons relatifs aux valeurs de $s = 0$, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 et 0,6 ont été étudiés par ATD. La transformation tétragonale-cubique est mise en évidence sur les courbes d'analyse thermique différentielle pour tous les échantillons à l'exception de celui correspondant à $s = 0,6$. Bien que la méthode devienne moins précise pour les valeurs croissantes de s, les résultats obtenus sont en accord avec les études de diffraction X en température.

Les courbes d'analyse thermomagnétique des solutions solides relatives aux valeurs du taux de substitution comprises entre 0 et 0,10 montrent une augmentation d'aimantation à 400°C, celles relatives aux valeurs de *s* supérieures à 0,10 présentent une variation régulière de l'aimantation en fonction de la température. Cette augmentation de l'aimantation est due à la transformation cristallographique comme l'ont indiqué d'autres auteurs [(2), (3), (4)].

La connaissance du diagramme de phases permet de relier les températures du point de Curie à la structure :

	Composés cubiques			Composés quadratiques					
s......	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,35	0,40	
θ_C (°C).	470	440	408	378	348	286	255	219	

Il est à remarquer que seuls les mixtes relatifs à $s > 0,40$ sont trempables sous forme cubique à 700°C.

Une publication ultérieure associera ces résultats à la distribution ionique déduite pour chaque composition des mesures de moments magnétiques moléculaires à saturation et de celles d'intensité des raies de diffraction X.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) M. Lenglet et J. C. Tellier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 525.
(2) J. Mexmain, *Thèse*, Paris, 1968.
(3) R. Forrer, R. Baffie et P. Fournier, *J. Phys. Rad.*, 6, 1945, p. 71.
(4) K. Stierstadt, H. Benz et H. Rechenberg, *Proc. Inter. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 609.

J. L. et M. L. :
Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime;*

A. E. :
Laboratoire de Chimie minérale, Université de Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris;*

J.-Cl. T. :
Laboratoire de Travaux pratiques de Chimie minérale, Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quatre nouveaux composés oxygénés du chrome et du manganèse de degré d'oxydation* + V. Note (*) de MM. **Roger Olazcuaga**, **Jean-Maurice Reau** et **Gilles Le Flem**, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs ont isolé quatre composés inédits $KSrCrO_4$, $KBaCrO_4$, $KSrMnO_4$ et $KBaMnO_4$, dont la structure dérive de celle de $K_2SO_4\beta$. Des mesures magnétiques confirment le degré d'oxydation + V du chrome et du manganèse.

Les composés du chrome et du manganèse + V sont isotypes des orthophosphates ou des orthovanadates de formule correspondante, ils sont caractérisés par des ions $(CrO_4)^{3-}$ ou $(MnO_4)^{3-}$ tétraédriques [(1) à (9)].

Dans une Note antérieure (8) nous avons décrit deux nouveaux composés oxygénés du chrome et du manganèse + V $NaBaCrO_4$ et $NaBaMnO_4$, isotypes de la variété basse température de l'orthovanadate double de sodium et de baryum $NaBaVO_4$. Notre travail a été étendu à quatre nouvelles phases où le chrome et le manganèse se trouvent également au degré d'oxydation + V : $KSrCrO_4$, $KBaCrO_4$, $KSrMnO_4$ et $KBaMnO_4$.

Les phases $KMCrO_4$ (M = Sr, Ba) ont été préparées par deux méthodes différentes reposant sur les réaction d'oxydo-réduction :

(*a*) $$2\,Cr^{6+} + Cr^{3+} \rightarrow 3\,Cr^{5+},$$
(*b*) $$Cr^{6+} + Cr^{4+} \rightarrow 2\,Cr^{5+}.$$

Le mécanisme (*a*) s'explicite selon la réaction suivante :

$$3\,K_2CrO_4 + MCrO_4 + 5\,MO + Cr_2O_3 \rightarrow 6\,KMCrO_4 \qquad (M = Sr, Ba).$$

Les produits de départ sont broyés en boîte ultra-sèche, puis introduits dans un tube scellé d'or lui-même placé dans un tube en vycor scellé sous argon. La réaction est totale après deux chauffes de 15 h à 550°C entrecoupées d'un broyage.

Le mécanisme (*b*) met en jeu l'action de K_2CrO_4 sur Sr_2CrO_4 ou Ba_2CrO_4 :

$$K_2CrO_4 + M_2CrO_4 \rightarrow 2\,KMCrO_4 \qquad (M = Sr, Ba).$$

Les mélanges de K_2CrO_4 et de M_2CrO_4 sont broyés longuement, puis introduits dans un tube scellé d'or. La réaction est totale après traitement de 48 h à 650°C.

Sr_2CrO_4 et Ba_2CrO_4 utilisés, isolés pour la première fois par G. Sperka (10) ont été obtenus par une méthode originale : réduction sous vide à 1300°C, pendant 48 h, du chromate alcalino-terreux $MCrO_4$ en présence d'oxyde MO selon la réaction

$$2\,MCrO_4 + 2\,MO \rightarrow 2\,M_2CrO_4 + O_2\nearrow$$

Les phases $KMCrO_4$ (M = Sr, Ba) se présentent sous forme de poudres vert foncé très hygroscopiques qui doivent être conservées en tubes scellés.

TABLEAU I

	KBaVO$_4$		KBaCrO$_4$		KBaMnO$_4$	
h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)
0 1 1	5,02	5,09	5,01	5,07	5,00	5,05
1 1 1	4,23	4,25	4,22	4,23	4,23	4,23
1 1 2	3,43	3,46	3,42	3,44	3,42	3,44
2 1 0	–	3,22	3,21	3,22	–	3,22
1 0 3	3,11	3,14	3,12	3,13	3,10	3,12
2 1 1	3,06	3,07	3,06	3,07	3,06	3,07
2 0 2		3,09		3,09		3,08
0 1 3	2,94	2,96	2,94	2,95	2,93	2,94
0 2 0	2,91	2,93	2,90	2,91	2,89	2,90
2 1 2	2,72	2,73	–	2,73	2,72	2,72
1 2 1	2,63	2,64	2,63	2,63	2,62	2,63
0 0 4	2,568	2,577	2,558	2,567	2,559	2,560
2 0 3		2,565		2,561		2,558
3 0 1	2,489	2,493	2,493	2,496	2,496	2,498
1 2 2	–	2,419	–	2,409	2,388	2,401
2 2 0	2,326	2,332	2,317	2,326	2,314	2,322
3 1 1	2,293	2,294	2,295	2,295	2,293	2,295
3 0 2		2,300		2,301		2,302
1 1 4	2,246	2,256	2,245	2,248	2,237	2,242
1 2 3		2,142		2,133		2,139
2 0 4	2,139	2,142	2,131	2,137	–	2,139
3 1 2		2,141		2,140		2,127
2 2 2	2,125	2,125	2,119	2,119	2,115	2,115
3 0 3	2,056	2,058	2,056	2,057	2,055	2,057
1 0 5	1,990	1,992	1,983	1,985	1,978	1,979
0 5 1		–		1,937		1,932
4 0 0	1,927	1,927	1,930	1,930	1,932	1,932
0 2 4		1,935		1,927		–
3 2 1	1,896	1,899	1,895	1,896	1,895	1,894
4 0 1		1,894		1,897		1,899
4 0 2		1,805		1,807		1,808
3 2 2	1,805	1,809	1,804	1,806	1,807	1,804
4 1 1		1,803		1,804		1,805
1 3 2	1,775	1,777	1,765	1,769	1,760	1,763
3 1 4		1,738		1,735		1,733
2 3 0	1,739	1,742	1,736	1,736	1,733	1,731
2 1 5		1,736		1,732		1,727
0 0 6	1,718	1,718	1,711	1,712	1,706	1,706
2 3 1		1,718		1,711		1,707
0 3 3	1,699	1,698	1,688	1,690	–	1,684
3 2 3	1,685	1,684	–	1,680	1,682	1,678
2 3 2	1,648	1,650	1,643	1,644	1,637	1,640
1 2 5		1,647		1,641		1,636

Les phases $KSrMnO_4$ et $KBaMnO_4$ ont été obtenues à partir d'un mélange de manganate de potassium K_2MnO_4, d'oxyde alcalino-terreux et de MnO_2 en proportions stœchiométriques :

$$K_2MnO_4 + 2\,MO + MnO_2 \rightarrow 2\,KMMnO_4 \qquad (M = Sr, Ba)$$

Effectuée également en tube scellé d'or, la réaction est complète après 15 h à 400°C.

$KSrMnO_4$ et $KBaMnO_4$ sont des poudres vert foncé très hygroscopiques, qui se décomposent dès 450°C suivant la réaction

$$4\,KMMnO_4 \rightarrow 4\,MMnO_3 + 2\,K_2O + O_2\nearrow.$$

Les variétés allotropiques des manganites obtenus sont respectivement $SrMnO_3$ (4 H) et $BaMnO_3$ (2 H) dans la nomenclature de B. L. Chamberland, A. W. Sleight et J. F. Weiher [11].

TABLEAU II

	$KSrVO_4$	$KSrCrO_4$	$KSrMnO_4$	$KBaVO_4$	$KaBaCrO_4$	$KBaMnO_4$
$a \pm 0,02$ (Å)...	7,41	7,37	7,38	7,71	7,72	7,73
$b \pm 0,02$ (Å)...	5,81	5,76	5,75	5,86	5,83	5,81
$c \pm 0,02$ (Å)...	9,98	9,88	9,89	10,31	10,27	10,24
Groupe d'espace	P *nma*	P *nma*	P *nma*	P *nma*	P *nma*	P *nma*
Z............	4	4	4	4	4	4
d_{calc}..........	3,74	–	–	4,15	–	–
d_{obs}...........	3,70	–	–	4,11	–	–

Toutes les phases $KMCrO_4$ et $KMMnO_4$ cristallisent dans le système orthorhombique et sont isotypes des variétés basse température des vanadates correspondants préparés par R. Klement et P. Kresse [12] : leur structure dérive de K_2SO_4 β. Il en résulte un environnement tétraédrique d'oxygènes pour le chrome ou le manganèse. Le tableau I permet de comparer à titre d'exemple les indexations des spectres de poudre de $KBaCrO_4$ et $KBaMnO_4$ avec $KBaVO_4$, le tableau II résume les caractères cristallographiques des quatre phases étudiées et les compare à ceux des vanadates isotypes dont les paramètres ont été recalculés à partir d'échantillons préparés à 550°C par action de K_2O sur un mélange de V_2O_5 et d'oxyde SrO ou BaO selon la réaction

$$K_2O + 2\,MO + V_2O_5 \rightarrow 2\,KMVO_4.$$

A l'encontre de ce que nous avions observé pour $NaBaCrO_4$ et $NaBaMnO_4$ [8], aucune raie de surstructure impliquant un ordre entre ions alcalins et alcalino-terreux n'apparaît. C'est là sans doute une conséquence des tailles voisines de ces cations.

En vue de vérifier les degrés d'oxydation du chrome et du manganèse, nous avons déterminé les susceptibilités magnétiques de 4 à 300 K dans un

TABLEAU III

	C_{calc}	C_{mes}	$p(\mu_B)$	$\mu_{calc}(\mu_B)$	θ_c
$KSrCrO_4$...............	0,375	0,36	1,70	1,73	10 K
$KSrMnO_4$...............	1	0,99	2,82	2,83	10 K
$KBaCrO_4$...............	0,375	0,355	1,69	1,73	6 K
$KBaMnO_4$...............	1	0,99	2,82	2,83	2 K

champ pouvant atteindre 25 kOe. Dans tous les cas les courbes de susceptibilité caractérisent des lois de Curie-Weiss. Le tableau III résume les résultats obtenus. Les valeurs observées des moments effectifs s'écartent peu de celles calculées dans l'hypothèse de la seule contribution de spin pour un état d^1 (Cr^{5+}) ou d^2 (Mn^{5+}).

Ainsi se trouvent confirmés l'environnement oxygéné et le degré d'oxydation du chrome et du manganèse + V. Nous envisageons actuellement la préparation des composés homologues du calcium.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) H. Lux, *Z. Naturforsch.*, 1, 1946, p. 281.
(2) W. Klemm, *Angew. Chem.*, 16, 1954, p. 469.
(3) E. Banks et K. L. Jaunarajs, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 78.
(4) W. Johnson, *Miner. Mag.* (London), 32, 1960, p. 408.
(5) G. Buisson, F. Bertaut et J. Mareschal, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 411.
(6) H. Schwarz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 322, 1963, p. 1 et 129; 323, 1963, p. 275.
(7) R. Scholder, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1112.
(8) J. Y. Barraud, R. Olazcuaga, G. Le Flem et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1175.
(9) G. Le Flem, R. Olazcuaga, J. P. Parant, J. M. Reau et C. Fouassier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1358.
(10) G. Sperka, *Thèse*, Karlsruhe, 1962.
(11) B. L. Chamberland, A. W. Sleight et J. F. Weiher, *J. Solid State Chem.*, 1, 1970, p. 506.
(12) R. Klement et P. Kresse, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 310, 1961, p. 53.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33400 *Talence,*
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse inattendue du benzo-(b) thiéno-(3.2-b) benzo-(b) thiophène.* Note (*) de MM. **Adolfo Ricci**, **Dante Balucani** et **Bruno Berardo** [1], présentée par M. Georges Champetier.

Depuis longtemps notre intérêt s'est porté sur la synthèse et l'étude des propriétés chimiques de nouveaux systèmes hétérocycliques soufrés et récemment deux d'entre nous ont publié une étude sur le thiéno-(3.2-*b*) benzo-(*b*) thiophène [2].

C'est au cours de ces recherches que fut examinée entre autres, la réaction de succinoylation de cet hétérocycle. Par réduction de l'acide cétonique selon Wolff-Kishner, on aboutit à l'acide γ-[2-thiényl-(3.2-*b*) benzo-(*b*) thiophène] butyrique (I), lequel, par cyclisation interne selon Friedel-Crafts, conduit, avec de faibles rendements à la cétone attendue (II) :

La cyclisation de l'acide butyrique (I) fut aussi tentée par chauffage direct dans le vide avec un poids égal de P_2O_5 ; cette technique, en effet, a été plusieurs fois utilisée par nous, soit pour préparer des substances carbonylées comme, par exemple, la thiachromannone et même des dérivés thio-γ-pyraniques, soit pour obtenir avec des rendements de 70 à 90 % des cétones cycliques telles que les terbutylchromannones, à partir d'acides aryloxypropioniques [3].

Cependant en distillant sous vide (4-5 mm de mercure) un mélange intime en quantités égales de P_2O_5 et de l'acide (I), on obtient uniquement le benzo-(*b*) thiéno-[3.2-*b*] benzo-(*b*) thiophène (III), sous forme d'huile dense, qui se solidifie immédiatement et qui, par recristallisation dans l'éthanol, fournit de belles aiguilles brillantes incolores, F 211-212° [Litt. [5] : F 215°; [6] : F 215°] [tandis que la cétone (II) fond à 167°].

Les rendements du composé (III) furent très élevés (environ 80 %) en produit très pur : nous avons confirmé sa structure tant par voie chimique que par voie spectroscopique.

Les résultats de nos recherches sont les suivants :

a. Le produit (III) ne contient pas de groupement carbonyle, en effet il ne donne aucune réaction avec l'hydroxylamine [la cétone (II) donne

facilement une oxime], la phénylhydrazine et le thiosemicarbazide; en outre, le spectre infrarouge ne montre aucune bande dans la région correspondant au groupe =CO, alors que celui de la cétone (II) montre une bande intense à 1680 cm^{-1} (*fig.* 1).

Cela tend à indiquer que malgré la température élevée il n'y a eu aucune migration de la chaîne butyrique par exemple, de la position 2 à la position 3, avec formation consécutive de la cétone isomère (IV).

b. Le produit (III) ne contient pas de groupe $=CH_2$; en effet, le spectre RMN réalisé dans $CDCl_3$ sur spectromètre « Varian » à 100 MHz

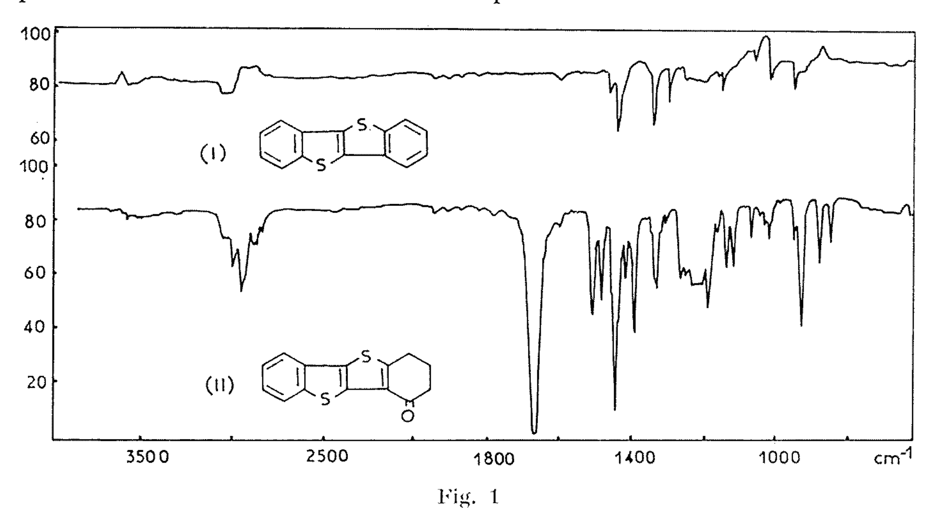


Fig. 1

montre uniquement les signaux de huit protons aromatiques divisés en deux groupes de bandes à 7,27-7,52 (4 H) et 7,77-7,96 (4 H).10^{-6} (*fig.* 2).

c. L'analyse élémentaire (C 70,10; H 3,38; S 27,01) est cohérente avec la formule brute $C_{14}H_8S_2$; le spectre ultraviolet relevé dans l'isooctane (*fig.* 3) montre des maximums d'absorption à 237, 254, 263,4, 293, 306 et 331 mμ. Alors que le spectre du thiéno-3.2-*b*) benzo-(*b*) thiophène que nous avons enregistré, montre des maximums d'absorptions à 254, 266, 291, 302,5 et 314 mμ et celui du benzo-(*b*) thiophène à 228, 258, 281, 288,5, 290,5 et 297,2 mμ (*fig.* 3).

d. Le spectre de masse montre, outre le pic moléculaire qui est le pic de base ($M/e = 240$) et l'ion doublement chargé correspondant ($M/2\,e = 120$) la perte successive d'un atome de soufre ($M/e = 208$), de $SCH^{\cdot}$ ($M/e = 195$), d'un atome de soufre et de $SCH^{\cdot}$ ($M/e = 163$) pour aboutir finalement à l'ion biphénylène ($M/e = 152$) après dégradation complète des deux noyaux thiophéniques.

Sur la base de telles données il nous semble logique d'affirmer que le composé (III) est le benzo-(*b*) thiéno-(3.2-*b*) benzo-(*b*) thiophène, déjà obtenu par plusieurs auteurs et en particulier par W. Baker et coll. [7],

en chauffant longuement dans le xylène l'acide thiosalycilique avec P_2O_5 et ce avec des rendements de 16 %.

Arrivés à cette conclusion, nous avons tenté d'éclaircir le mécanisme de cette réaction peu courante. Nous avons pu conclure que le premier stade est bien une cyclodéshydratation avec formation de la cétone (II)

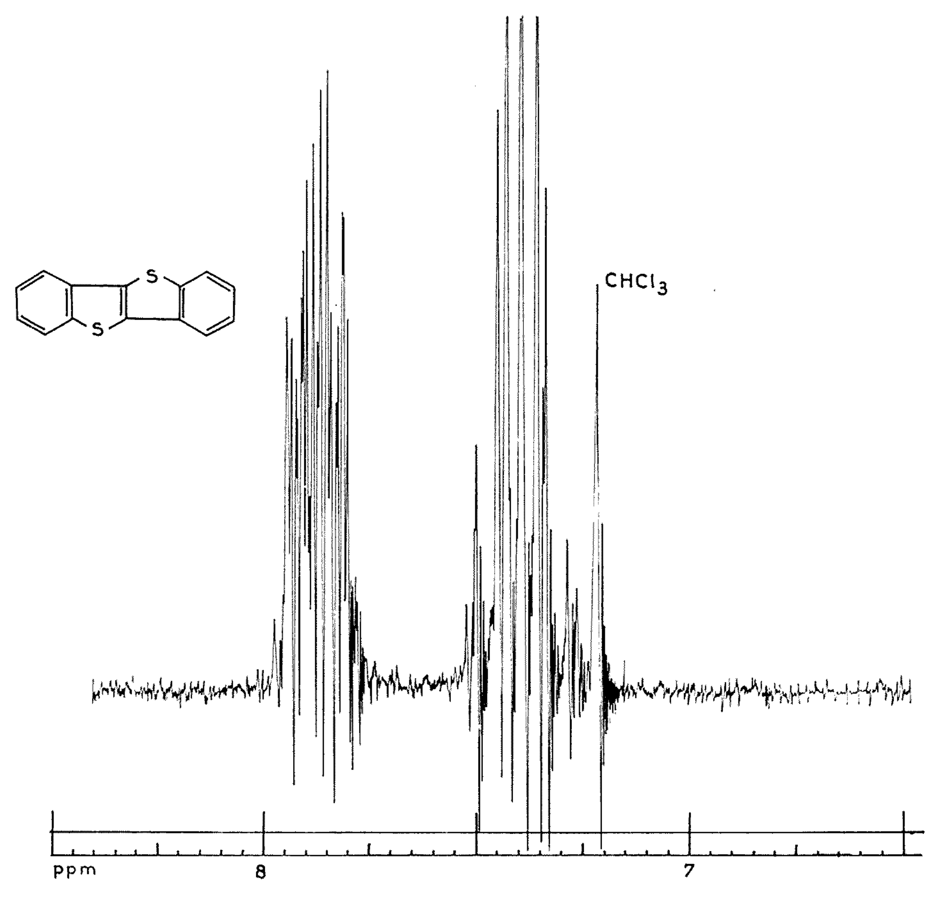


Fig. 2

puisqu'en chauffant celle-ci avec P_2O_5 sous vide, on obtient presque quantitativement le composé (III). Par contre, nous ne pouvons rien avancer quant à l'élimination de la seconde molécule d'eau qui conduit à l'aromatisation complète.

La réaction du moins sur la base des deux autres essais, semble n'avoir pas de caractère général; en effet, l'acide γ-phénylbutyrique et l'acide γ-3 (2.5-diméthylthiényl)-butyrique, chauffés par P_2O_5 dans le vide, donnent seulement les cétones cycliques correspondantes.

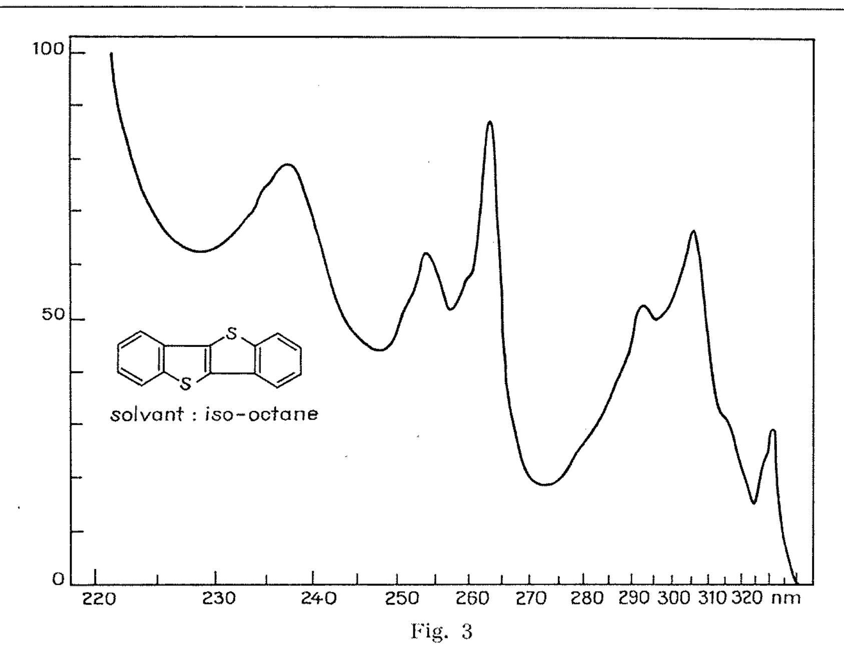


Fig. 3

M/e

M = 240

M/2e

152
163
195
208

80 100 120 140 160 180 200 220 240

Fig. 4

(*) Séance du 5 juin 1972.

(¹) Le présent travail a été réalisé avec l'aide financière du C. N. R. de Rome.

(²) A. Ricci, D. Balucani et M. Bettelli, *Gazz. Chim. Ital.*, 101, 1971, p. 774.

(³) A. Ricci, D. Balucani et N. P. Buu-Hoï, *Ann. Chim.*, Rome, 58, 1968, p. 455.

(⁴) *Absorption spectra in the Ultraviolet and Visible Region*, I, édité par L. Lang, 4e éd., Budapest, 1966, p. 327.

(⁵) T. S. Murthy, L. J. Pandya et B. D. Tilak, *J. Sci. Ind. Res.*, 20 B, 1961, p. 169.

(⁶) R. Anschütz et E. Rhodius, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 47, 1914, p. 2733.

(⁷) W. Baker, A. S. El Nawawy et W. D. Ollis, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3163.

Institut de Chimie pharmaceutique
de l'Université de Pérugia,
Italie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du cyclohexanol sur le tétrachlorure d'étain.* Note (*) de MM. **Bernard Petitet** et **Claude Devin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les deux composés $SnCl_4$, 2 C_6H_{11} OH et $SnCl_4$, 4 C_6H_{11} OH ont été préparés et analysés. L'étude infrarouge et l'étude cryométrique des solutions diluées de $SnCl_4$, 4 $C_6H_{11}OH$ faites respectivement dans le tétrachlorure de carbone et dans le benzène montrent l'existence de $SnCl_4$, 3 $C_6H_{11}OH$.

L'action des alcools sur $SnCl_4$ peut conduire à la formation de composés d'addition. Suivant les conditions opératoires on obtient des composés du type $SnCl_4$, 2 ROH ou $SnCl_4$, 4 ROH [(1) à (5)]. L'existence de $SnCl_4$, 3 ROH a été signalée (6).

Préparation des complexes $SnCl_4$, 2 $C_6H_{11}OH$ et $SnCl_4$, 4 $C_6H_{11}OH$. — Nous effectuons nos synthèses dans le tétrachlorure de carbone ou dans le benzène. Les composés préparés sont hygroscopiques; c'est pourquoi nous utilisons un appareil permettant de travailler sous un courant d'azote sec. Les produits obtenus sont conservés dans des tubes scellés.

a. Lorsqu'on se place dans les proportions d'une mole de $SnCl_4$ pour un peu plus de 4 moles de $C_6H_{11}OH$, on obtient un solide blanc, hygroscopique fondant sans décomposition à 102°C. L'analyse montre qu'il s'agit du composé $SnCl_4$, 4 $C_6H_{11}OH$. Nous avons dosé les chlorures par potentiométrie et le cyclohexanol par la méthode de dosage des alcools dite d'acétylation directe.

Nous donnons dans le tableau I les résultats obtenus :

Tableau I

N° synthèse	1	2	3	4	5	Théorique $SnCl_4$, 4 $C_6H_{11}OH$
% chlorure	21,30	21,32	21,35	21,25	21,33	21,50
% cyclohexanol	60,40	60,36	60,40	60,30	60,25	60,50

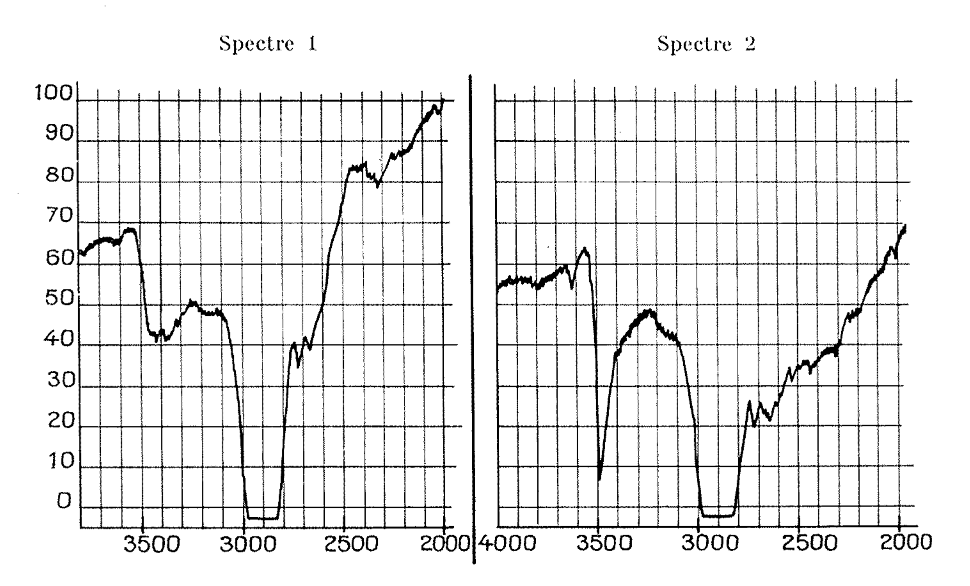
b. Lorsqu'on se place dans les proportions d'une mole de $SnCl_4$ pour un peu moins de 2 moles de $C_6H_{11}OH$ on obtient un produit blanc hygroscopique dont la température de fusion avec décomposition se situe vers 120°C. L'analyse montre (*voir* tableau II) qu'il s'agit du composé $SnCl_4$, 2 $C_6H_{11}OH$.

Tableau II

N° synthèse	1	2	3	4	5	Théorique $SnCl_4$, 2 $C_6H_{11}OH$
% chlorure	30,60	30,63	30,71	30,67	30,73	30,82
% cyclohexanol	43,00	43,25	43,15	43,20	43,10	43,42

SPECTRE INFRAROUGE : ÉTUDE DE LA VIBRATION DE VALENCE DU GROUPE OH. — *a. Spectres des composés solides.* — Ces spectres ont été réalisés après dispersion dans le nujol ou le fluorolube. Pour les deux complexes $SnCl_4$, 2 $C_6H_{11}OH$ et $SnCl_4$, 4 $C_6H_{11}OH$ nous obtenons respectivement les spectres nos 1 et 2.

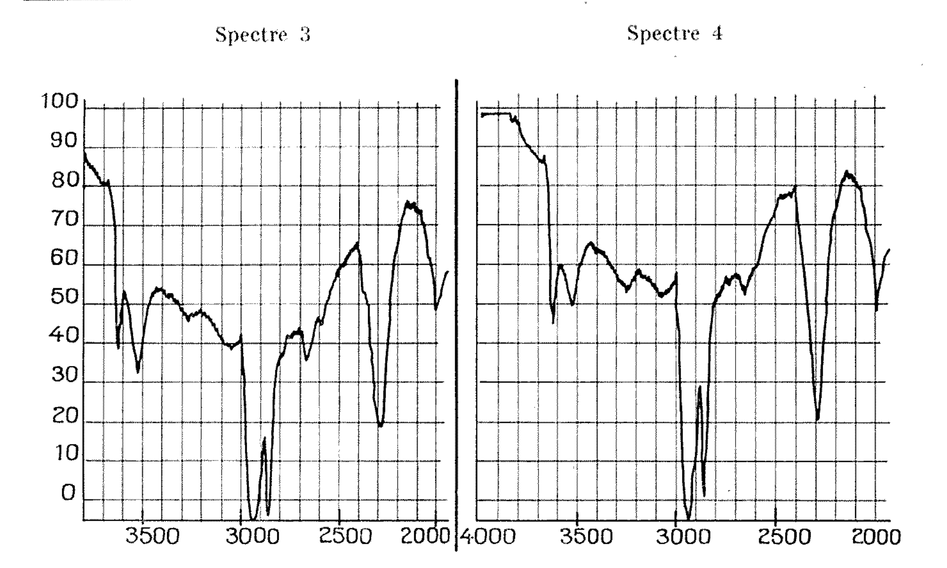
Le spectre de $SnCl_4$, 4 $C_6H_{11}OH$ laisse apparaître une bande fine à 3 490 cm^{-1}, bande que l'on attribue aux groupements hydroxyle du cyclohexanol engagés dans le complexe. Le spectre de $SnCl_4$, 2 $C_6H_{11}OH$



présente un massif aux environs de 3 400 cm^{-1}. Par sa forme et sa position, ce massif indique que la molécule de complexe possède des groupements OH liés entre eux par liaison hydrogène. Le massif vers 2 800-3 000 cm^{-1} provient des vibrations de valence des groupements C-H du cyclohexanol.

b. Spectres des solutions diluées de $SnCl_4$, 4 $C_6H_{11}OH$. — Nous avons étudié le complexe $SnCl_4$, 4 $C_6H_{11}OH$ en solution dans CCl_4. Il apparaît (spectre n° 3) une bande fine à 3 620 cm^{-1}. Cette bande se retrouve dans les solutions diluées de cyclohexanol dans le même solvant, elle correspond au groupement OH du cyclohexanol monomère ([7]). Dans le cas présent, elle est due à la présence de cyclohexanol monomère libéré par la dissociation du complexe. Le pic à 3 530 cm^{-1} correspond au groupement OH de l'alcool complexé.

Une étude qualitative faite à différentes concentrations montre que l'importance du pic à 3 620 cm^{-1} augmente avec la dilution, au détriment de celle du pic à 3 530 cm^{-1} (spectres nos 3 et 4). Les concentrations exprimées en grammes de complexe par grammes de CCl_4 sont respectivement pour les spectres nos 3 et 4 : $0{,}27 \cdot 10^{-2}$ et $0{,}18 \cdot 10^{-2}$.



ÉTUDE CRYOMÉTRIQUE DU COMPLEXE $SnCl_4$, 4 $C_6H_{11}OH$ DANS LE BENZÈNE. — *Étude de la dissociation.* — Nous définissons *n* théorique comme étant le nombre de particules introduites c'est-à-dire ici le nombre de moles de complexe $SnCl_4$, 4 $C_6H_{11}OH$ dissoutes dans le benzène. Nous mesurons expérimentalement un nombre de particules que nous notons *n* expérimental.

Nous notons K le rapport :

$$K = \frac{n \text{ théorique}}{n \text{ expérimental}}.$$

Nous portons sur la figure 1 la valeur de K en fonction de la concentration exprimée en grammes de soluté par gramme de solvant. L'extrapolation de cette courbe à dilution infinie montre que le complexe est dissocié en deux particules.

Par ailleurs, il a été vérifié que le cyclohexanol dissous dans C_6H_6 ne subit aucune association en solution diluée dans la même zone de concentration que celle de l'étude cryométrique précédente. Nous envisageons l'existence de l'équilibre.

$$SnCl_4, 4\,C_6H_{11}OH \rightleftharpoons SnCl_4, 3\,C_6H_{11}OH + C_6H_{11}OH.$$

b. Mise en évidence du composé $SnCl_4$, 3 $C_6H_{11}OH$ en solution diluée dans C_6H_6. Lorsqu'un composé A est capable de former avec un composé B un complexe AB *n* peu dissocié, l'abaissement cryométrique ne variera pas, lorsqu'on ajoute B à une solution contenant A à une concentration

donnée, tant que la composition AB n n'aura pas été atteinte, le nombre de particules en solution ne changeant pas. Nous définissons le rapport R :

$$R = \frac{\text{Nombre de particules déterminées expérimentalement}}{\text{Nombre de moles de A introduites au départ}}.$$

La courbe $R = f$ (des proportions A-B) présentera un changement de pente pour la composition AB n, à partir de laquelle le nombre des particules déterminées expérimentalement variera.

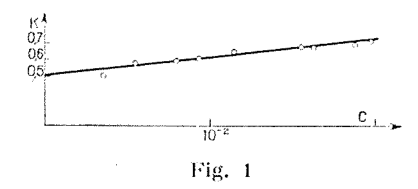


Fig. 1

A une solution diluée de $SnCl_4$ dans le benzène nous avons ajouté du cyclohexanol, nous avons tracé (*fig.* 2) la courbe $R = f$ (proportion $SnCl_4$-$C_6H_{11}OH$). Cette courbe présentant un changement de pente à la composition $SnCl_4$, 3 $C_6H_{11}OH$ montre bien l'existence de ce complexe en solution diluée.

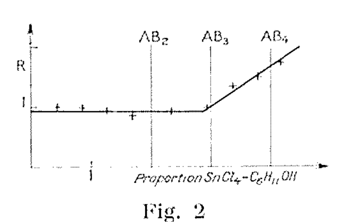


Fig. 2

Les résultats obtenus aussi bien par cryométrie que par étude infrarouge sont en accord avec l'existence de l'équilibre :

$$SnCl_4, 4\,C_6H_{11}OH \rightleftharpoons SnCl_4, 3\,C_6H_{11}OH + C_6H_{11}OH$$

admis précédemment.

(*) Séance du 19 juin 1972.

(1) A. Rosenheim et R. Schnabel, *Chem. Ber.*, 38, 1905, p. 2777.
(2) D. C. Bradley, E. V. Caldwell et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3039.
(3) V. N. Marchenko et O. A. Osipov, *Zh. Obshch. Khim.*, 36, 1966, p. 599.
(4) O. A. Osipov, V. M. Artemova et N. G. Bedarev, *Zh. Obshch. Khim.*, 29, 1953, p. 975.
(5) O. A. Osipov, V. I. Minkin et V. A. Koyan, *Zh. Fiz. Khim.*, 37, 1962, p. 889.
(6) Yu Nevskaya et T. Sumarokova, *Zh. Obshch. Khim.*, 31, 1961, p. 345.
(7) E. J. Moriconi, W. F. O'Connor, L. P. Kuhn, E. A. Keneally et F. T. Wallenberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6472.

Laboratoire
de Chimie générale 1er *cycle,*
Faculté des Sciences
et des Techniques,
La Bouloie,
25030 *Besançon-Cedex,*
Doubs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'esters de* N-(ω-*hydroxyamyl*) *aminoacides et de polyalcoylolamines.* Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **Jacques Tesse**, présentée par M. Henri Normant.

Les esters de N-(α-tétrahydropyrannyl) aminoacides sont obtenus avec de bons rendements par réaction entre un ester d'aminoacide à fonction amine non tertiaire et un α-aminotétrahydropyranne. Ces composés peuvent être acylés à l'azote lorsque leur fonction amine est secondaire. Ils sont réduits par voie catalytique en esters de N-alcoylolaminoacides; l'hydrogénation par $LiAlH_4$ fournit des dialcoylolamines.

Les amines non tertiaires peuvent être substituées à l'azote par un radical α-tétrahydropyrannyle en utilisant l'une des quatre méthodes suivantes :

a. L'addition d'une amine aromatique au Δ-2-dihydropyranne (1) :

O + ArNH— → O —N—Ar

b. L'élimination d'eau à partir d'une amine et de l'hémiacétal (2) :

O —OH + RNH— ⇄ O —N—R + H_2O

c. La transamination d'un α-aminotétrahydropyranne (3) :

O —N $(CH_3)_2$ + HN< ⇄ O —N< + HN $(CH_3)_2$

d. La réaction d'Hofmann entre l'α-chlorotétrahydropyranne et une amine [(4), (5), (6)].

Nous avons pu substituer l'azote non tertiaire d'esters d'amino-acides par le radical α-tétrahydropyrannyle; les dérivés obtenus permettent de synthétiser des esters de N-(ω-hydroxyamyl) aminoacides ou des dihydroxyalcoylamines.

Une tentative de tétrahydropyrannylation d'aminoacides a déjà été effectuée (7). Les auteurs ont condensé le sel de sodium du glycocolle et l'α-hydroxytétrahydropyranne; ils ont également réalisé l'addition d'esters du glycocolle au Δ-2-dihydropyranne. Les rendements ne sont pas indiqués et les produits obtenus ne sont caractérisés que par leur R_f.

Nous avions constaté que l'acidité de la fonction phénol rend très fragiles les N-hydroxyphényl α-aminotétrahydropyrannes (8). Pour obtenir des

dérivés stables il faut éviter la protonation de l'atome d'azote; l'aminoacide doit donc être utilisé sous forme d'aminoester. La méthode (*b*) a été essayée; le produit brut de la réaction est souillé d'impuretés peu volatiles dont la séparation par distillation ou cristallisation est difficile. Pourtant le N-(α-tétrahydropyrannyl) amino-3 propionate d'éthyle a été obtenu par cette technique avec un rendement de 70 %.

Nous avons préféré utiliser la méthode par transamination (*c*) qui nous a donné toute satisfaction. La technique habituelle consiste à chauffer sous colonne à distiller un mélange de l'amine non tertiaire avec un excès de l'ordre de 10 % d'α-diméthylaminotétrahydropyranne. On ajuste la pression pour chasser la diméthylamine afin de déplacer l'équilibre. L'addition de quelques millilitres d'éthylbenzène facilite l'élimination de cette diméthylamine.

La réaction est rapide à 60-80° dans le cas des esters d'aminoacides aliphatiques peu encombrés au voisinage de l'atome d'azote. Elle requiert une température plus élevée (90-120°) lorsque l'empêchement stérique est plus important, ou lorsque l'aminoester est aromatique. Dans tous les cas le tétrahydropyrannylaminoester est isolé avec un rendement excellent.

$$\text{(C}_5\text{H}_9\text{O)—N(CH}_3)_2 + \text{R}'\text{NH—R—CO}_2\text{Et} \rightarrow \text{(C}_5\text{H}_9\text{O)—N(R}')\text{—R—CO}_2\text{Et}$$

R, R'.....	CH_2, H	CH_2, CH_3	CH_2, C_2H_5	CH_2, n-C_3H_7	CH—CH_3, H
Rdt %...........	94	93	86	89	90
É (mm, d°).......	0,4, 70	0,4, 76	0,3, 76	0,3, 83	0,45, 72

R, R'.....	$(CH_2)_2$, H	$(CH_2)_2$, CH_3	$(CH_2)_2$, C_2H_5	$(CH_2)_2$, n-C_3H_7
Rdt %...........	93	95	79	76
É (mm, d°).......	0,25, 87	0,25, 79	0,2, 86	0,1, 89-90

R, R'.....	C_6H_4-o, H	C_6H_4-m, H	C_6H_4-p, H
Rdt %...........	90	83,5	93
É (mm, d°).......	0,4, 133	0, 2 153	F 106,2-106°,5

La structure des α-tétrahydropyrannylaminoesters est vérifiée par leur hydrolyse acide en ω-hydroxypentanal et esters d'aminoacides, ainsi que par l'hydrogénation en esters de N-(ω-hydroxyamyl) aminoacides ou en dialcoylolamines.

La méthode habituelle d'hydrolyse ([2]) en présence de dinitro-2.4 phénylhydrazine permet d'isoler sans difficulté la dinitro-2.4 phénylhydrazone

$$\text{(C}_5\text{H}_9\text{O)—N(R}')\text{—R—CO}_2\text{Et} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{HO(CH}_2)_4\text{—CHO} + \text{R}'\text{NH}_2\text{—CO}_2\text{Et}$$

de l'hydroxypentanal, mais l'aminoester est en partie hydrolysé. Pour caractériser le dérivé azoté nous effectuons une éthanolyse en présence d'acide picrique ou d'acide chlorhydrique, ce qui permet d'isoler l'aminoester à l'état de sel.

Les esters de N-(α-tétrahydropyrannyl) aminoacides sont hydrogénés par voie catalytique en esters d'ω-hydroxyamylaminoacides; deux de ces dérivés étaient connus : l'ω-hydroxyamylamino-3 propionate d'éthyle [9] et l'ω-hydroxyamylamino-4 benzoate d'éthyle [10].

$$\text{(tétrahydropyrannyl)}\text{—N (R')—R—CO}_2\text{ Et} \xrightarrow{H_2} \text{HO (CH}_2)_5\text{—N (R')—R—CO}_2\text{ Et}$$

Les hydrogénations catalytiques ont été effectuées à la température ambiante et à la pression atmosphérique. En présence de nickel de Raney W 2 et en solution alcoolique N/25 en potasse l'hydrogénation est lente, mais le rendement reste généralement supérieur à 85 %; en présence de charbon palladié l'hydrogénation en solution alcoolique est plus rapide et fournit des rendements plus élevés. L'ω-hydroxyamylamino-3 propionate d'éthyle subit à la distillation la décomposition thermique des esters β-aminés, tandis que son dérivé méthylé à l'azote a pu être isolé ($\text{É}_{0,1}$ 110-111°).

La réduction par $LiAlH_4$ d'un α-tétrahydropyrannylaminoester ou de l'ω-hydroxyamylaminoester correspondant fournit la même N-(ω-hydroxyamyl) N-alcoylolamine avec un rendement de 70 à 90 %.

$$\left.\begin{array}{l}\text{(tétrahydropyrannyl)—N (R')—R—CO}_2\text{ Et}\\ \text{HO (CH}_2)_5\text{—N (R')—R—CO}_2\text{ Et}\end{array}\right\} \xrightarrow{LiAlH_4} \text{HO (CH}_2)_5\text{—N (R')—R—CH}_2\text{ OH}$$

Les tétrahydropyrannylaminoalcanoates d'éthyle à fonction amine secondaire ont été acylés (Rdt 76 à 90 %) par le chlorure d'acétyle ou de benzoyle en présence de triéthylamine. Le tétrahydropyrannylamide obtenu est réduit par $LiAlH_4$ en N-éthyl ou N-benzyldialcoylolamine avec un rendement de 52 à 70 %. Par exemple l'α-tétrahydropyrannylaminoacétate d'éthyle a été transformé (83 %) en N-(α-tétrahydropyrannyl) N-acétylaminoacétate d'éthyle; cet amide a été réduit (70 %) en N-(hydroxy-2 éthyl) N-éthylamino-5 pentanol-1. Le même produit est obtenu en hydrogénant par $LiAlH_4$ le N-éthyl N-(α-tétrahydropyrannyl) aminoacétate d'éthyle.

Les ω-hydroxyamylaminoalcanoates d'éthyle à fonction amine secondaire sont cyclisés en pipéridines après estérilication de la fonction alcool par $SOCl_2$. En particulier, l'ω-hydroxyamylaminoacétate d'éthyle fournit le pipéridinoacétate d'éthyle qui était connu.

Les analyses élémentaires, les spectres de RMN et infrarouge des produits étudiés sont en bon accord avec les formules proposées. Des résultats plus complets seront publiés dans un autre périodique.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) CH. GLACET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 635.
(2) CH. GLACET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 576.
(3) CH. GLACET et D. VÉRON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1347.
(4) M. LAMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (5), 20, 1953, p. 920.
(5) J. VAN OVERBÈKE et C. GLACET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 933.
(6) E. L. ELIEL et R. A. DAIGNAULT, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2450.
(7) S. M. AMIR, M. Z. ATASSI, S. A. BARKER, J. S. BRIMACOMBE et M. C. KEITH, *Nature*, 192, 1961, p. 1069.
(8) CH. GLACET et J. C. COUTURIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2097.
(9) S. KOHEI et O. NASYA, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70, 1967, p. 2051.
(10) R. CLINTON, U. SALVADOR, S. LAWSKOWSKI et J. S. BUCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1331.

Laboratoire de Chimie organique 1,
Université
des Sciences et Techniques,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq*,
Nord.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques phospha^V-spiro-nonanes dérivant d'hydrazides* (¹). Note (*) de MM. **Robert Wolf, Michel Sanchez, Doureid Houalla** et **Alfred Schmidpeter**, transmise par M. Max Mousseron.

L'extension aux hydrazides des réactions des amino-2 éthanols sur des diméthyl-amino-2 dioxaphospholannes-1.3.2 permet la synthèse de spirophosphorannes à liaison P—H (de I à V) possédant un cycle insaturé.

Au cours de travaux antérieurs [(²), (³)] nous avons étudié des spirophosphorannes du type (A) dans lesquels le cycle oxazaphospholanne provient d'amino-2 éthanols. Dans cette Note, nous présentons quelques spirophosphorannes possédant le même environnement immédiat autour de l'atome de phosphore pentacovalent mais dérivant cette fois d'hydrazides (B).

(A) (B)

Récemment Schmidpeter et Luber (⁴) ont montré que l'action de carbohydrazides sur la tris-(diméthylamino) phosphine (réaction I) conduit à des spirophosphorannes à liaison P—H, tout comme l'action des amino-2 éthanols sur le même réactif (réaction II) (⁵).

(I) $P(NMe_2)_3 + 2\ O{=}C(R){-}NH{-}NH_2 \longrightarrow$ [spirophosphoranne] $+ 3\ Me_2NH$

(II) $P(NMe_2)_3 + 2\ HO{-}C(R)C{-}NH_2 \longrightarrow$ [spirophosphoranne] $+ 3\ Me_2NH$

Nous avons utilisé cette analogie pour préparer une nouvelle série de spirophosphorannes mixtes du type (B) (réaction III) :

(III) [dioxaphospholanne]$-P{-}NMe_2 + O{=}C(R'){-}NH{-}NH_2 \longrightarrow$ [spirophosphoranne] $+ Me_2NH$

Cinq dérivés de ce type ont été obtenus (I à V); nous avons rassemblé les paramètres de spectrographie infrarouge et RMN (¹H et ³¹P) dans le tableau qui suit; celui-ci contient en outre, deux composés VI et VII, structuralement proches des dérivés des hydrazides.

TABLEAU

	Infrarouge (Sol. CCl_4)			RMN			
	ν_{NH} (cm^{-1})	ν_{P-H} (cm^{-1})	$\nu_{C=N}$ (cm^{-1})	$\delta^{31}P$ (*) (p. p. m.) (C_6H_6)	$^1J_{HP}$ (Hz)	δ_{CH_3} ($CDCl_3$)	$^2J_{H-N-P}$ (Hz)
I	3 490	2 430	1635	+46	829	1,28 ; 1,31 (^{a}) ; 1,34	36
II	3 480	2 430 ; 2 380	1635	+46	820	1,26 ; 1,32 (^{a}) ; 1,96 (^{b})	36,5
III	3 480	2 440 ; 2 380	1605	+38,3	847 (***)	–	–
IV	3 480	2 430	1640 ; 1630	+35,8	874	2,06 (^{b}) ; 3,85 (^{c})	40
V	3 473	2 435	1628	+36,5	879	3,86 (^{c})	41,6
VI	3 485	2 380	–	+47,3	777	1,08 ; 1,10 (^{a}) ; 1,17	20
VII	3 460	2 405	–	+38	832 ; 831	3,51 ; 3,52 (^{c})	20

(*) Désignation de I selon les règles de la nomenclature : tétraméthyl-2.2.3.3 phényl-7, trioxa-1.4.6 diaza-8.9 phospha V-5, spiro-4.4 nonène 7.

(**) Référence : solution à 85 % de H_3PO_4.

(***) $^1J_{P-H}$ moyen déterminé par RMN du phosphore.

(^{a}) CH_3 du cycle dioxaphospholanne.

(^{b}) CH_3 du cycle oxdiazaphospholène.

(^{c}) CH_3 du substituant méthoxy.

QUELQUES ÉLÉMENTS DE STÉRÉOCHIMIE. — La présence d'un atome de phosphore pentacovalent est confirmée par les valeurs caractéristiques des $\delta^{31}P$, toutes largement positives par rapport à la référence (*solution* à 85 % de H_3PO_4). Toutes structures tautomères contenant un atome

de phosphore tricoordinné ($\delta^{31}P \simeq -130.10^{-6}$) sont de ce fait exclues [5]. Les autres données spectrographiques du tableau confirment cette observation. Notons en particulier que l'insaturation des cycles accroît la constante de couplage $^{1}J_{P-H}$ d'environ 50 Hz; ceci est vrai pour les paires amino-2 éthanol/carbohydrazide VI/I ou II et VII/IV, mais aussi pour les paires de dérivés glycol/pyrocatechine I/V, II/IV et VI/VII.

La structure aux rayons X de VIII [5] :

bipyramide trigonale dans laquelle les atomes d'oxygène occupent les positions axiales (*fig.* 1) peut être raisonnablement appliquée aux dérivés décrits ici.

I

VIII

Fig. 1

Prise comme hypothèse de travail cette structure nous permet de décompter théoriquement le nombre de stéréoisomères qui correspondent à chacune des formules proposées. Ainsi I (*fig.* 1) est formé d'un mélange racémique (hélice droite ou gauche au niveau du phosphore) [7]. En résonance magnétique protonique les quatre groupements CH_3 du cycle pinacolique sont inéquivalents, il leur correspond trois signaux d'intensité respective 2, 1, 1 (*voir* tableau). L'addition d'une faible quantité d'un complexe de l'europium ($Eu(fod)_3$) permet l'observation des quatre signaux attendus [δ_{CH_3} : 1,29, 1,31$_8$, 1,38$_2$ et 1,41.10^{-6}]. Pour le composé II, les mêmes CH_3 ne donnent que deux singulets à 1,26 et 1,32.10^{-6}, l'addition du complexant de l'europium ne provoque pas de dédoublements supplémentaires. Théoriquement il existe pour III quatre diastéréoisomères (*fig.* 2); trois d'entre eux ont été décomptés sur la branche à champ faible du proton H—P.

Du point de vue stéréochimique les spirophosphorannes IV et V sont comparables à VII [2]. Les deux diastéréoisomères de position correspondant aux deux possibilités de branchement du cycle pyrocatéchinique substitué peuvent exister. En fait sur les spectres de RMP de IV et V nous n'avons pas retrouvé le dédoublement des signaux H—(P) et CH_3—O

observé dans VII (*voir* tableau). Nous recherchons si cette allure de spectre est due à une stéréosélectivité de la réaction (présence d'un seul diastéréoisomère en solution) ou à la flexibilité intramoléculaire [pseudorotation ([8])].

Remarques sur la partie expérimentale. — Les réactifs en présence de benzène ou de xylène (les hydrazides sont peu solubles dans ces solvants) sont chauffés au reflux du solvant jusqu'à obtenir un dégagement quasi quantitatif de diméthylamine. Les produits bruts obtenus avec de bons rendements ont été recristallisés avec difficultés dans C_6H_6. Les composés provenant du phénylcarbohydrazide (I, III et V) sont plus accessibles (Rdt 50 %) que ceux qui dérivent du méthylcarbohydrazide (Rdt 30 %). Les résultats des analyses élémentaires effectuées sur C, H, N et P sont en bon accord avec les valeurs calculées.

III

Fig. 2

(*) Séance du 29 mai 1972.

([1]) Cet article est le quatrième dans la série : Spirophosphorannes possédant l'environnement (O)(O)P(H)(O)(N) [art. III, réf. ([2])].

([2]) L. Beslier, M. Sanchez, D. Houalla et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2563.

([3]) M. Sanchez, L. Beslier, J. Roussel et R. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3053.

([4]) A. Schmidpeter et J. Luber, *Angew. Chem.*, 84, 1972, p. 349.

([5]) M. Sanchez, J. Ferekh, J. F. Brazier, A. Munoz et R. Wolf, *Roczniki Chem.* 1971, p. 131.

([6]) G. Newton et J. E. Collier, Communication à « American crystallographic Association », 15-20 août 1971 (Iowa State University, Ames-Iowa), Résumé n° 5, p. 105.

([7]) R. Contreras, A. Klaebe, J. F. Brazier et R. Wolf, *Phosphorus* (sous presse).

([8]) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis et I. Ugi, *Angew. chem. internat. Edit.*, 10, 1971, p. 687.

Équipe de Recherche
du C. N. R. S. n° 82,
Laboratoire Chimie-Physique II,
Université Paul Sabatier,
31-077 Cedex,
Toulouse, Haute-Garonne
et
Institut für Anorganische chemie
der Universität Munchen,
8 Munchen 2,
République Fédérale Allemande.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effets d'une membrane sur la progression d'un front de glace dans l'eau.* Note (*) de Mlle **Maherzia Azouni**, présentée par M. Edmond-A. Brun.

Certains effets importants de la congélation des tissus vivants (déshydratation, destruction des cellules) sont dus principalement à la membrane cellulaire. Leur intensité semble dépendre des propriétés intrinsèques de la membrane et du type de refroidissement imposé (1). Afin d'étudier les conditions de passage de la glace à travers la membrane, un modèle physique a été conçu et réalisé. Il schématise la structure élémentaire d'un tissu vivant finement cloisonné par des membranes semi-perméables séparant un milieu intracellulaire d'un milieu extracellulaire.

1. Une cellule cylindrique comprend deux compartiments séparés par une membrane placée à mi-hauteur, perpendiculairement à l'axe du cylindre. Deux pistons fixés aux extrémités de la cellule permettent l'obtention de la température désirée. La cellule a été conçue de manière

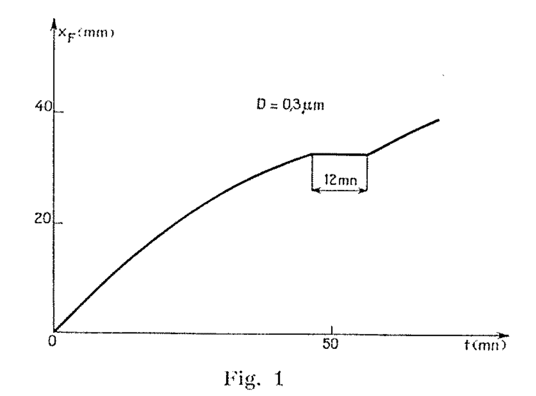


Fig. 1

à obtenir un régime thermique unidimensionnel et à permettre le contrôle et la mesure, durant le gel, des températures au voisinage de la membrane et aux faces froide et chaude de la cellule de la membrane.

Un conduit ménagé dans le piston supérieur permet l'évacuation de l'eau excédentaire résultant de la transformation de l'eau en glace. La mesure précise du débit permet la détermination de la position du front de glace en fonction du temps.

La température du piston inférieur est fixée à — 26°C, celle du piston supérieur à + 1,6°C.

On se propose de déceler les discontinuités que subissent, au niveau de la membrane, la température et l'avancement du front de congélation. Les membranes utilisées sont des filtres d'esters de cellulose biologiquement et chimiquement inactifs de 150 μm d'épaisseur. Elles ont chacune une

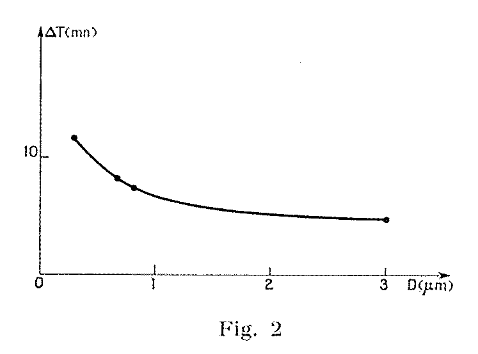


Fig. 2

porosité uniforme caractérisée par un diamètre de pores. Les diamètres étudiés se placent entre D = (3 ± 0,9) μm et D = (0,025 0+,003) μm.

2. Un essai effectué en l'absence de membrane a montré que l'abscisse du front de gel x_F évolue en fonction du temps suivant la loi théorique de Neumann ([2]). En présence de membrane, le front progresse de la même

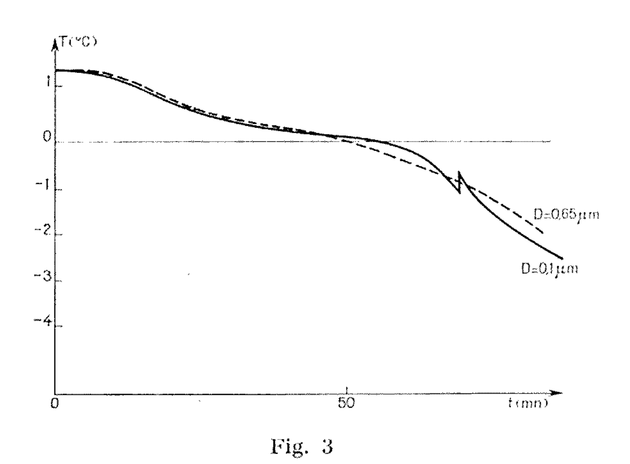


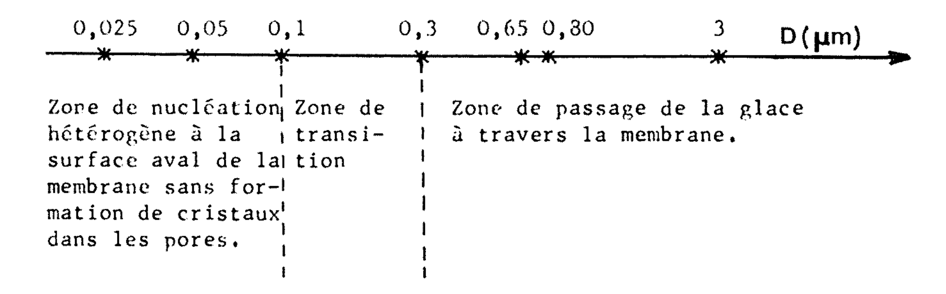
Fig. 3

manière dans la partie à l'amont de la membrane, mais subit un ralentissement lorsque le front l'atteint.

Ce freinage se manifeste par un palier dans le diagramme $x_F(t)$ (*fig.* 1) de durée Δt. Les diverses valeurs de Δt sont portées sur un graphique Δt (D). On constate que les points correspondant aux membranes de diamètres de pores de 3 à 0,3 μm se placent sur une courbe (*fig.* 2) et que le retard

est d'autant plus grand que le diamètre des pores est plus petit. En effet, la température d'équilibre glace-eau dans les pores de la membrane subit un abaissement cryoscopique donné par la loi de Kelvin. Par contre, dans le cas des pores de diamètres compris entre 0,025 et 0,1 μm, Δt présente une dispersion sensible et il ne semble pas possible d'en tirer une loi générale.

3. L'enregistrement des températures de part et d'autre de la membrane a permis d'obtenir la température moyenne de la membrane. On met en évidence deux phénomènes différents suivant qu'il s'agit de membranes à gros pores 0,3 μm < D < 3 μm ou bien de membranes à petits pores 0,025 μm < D < 0,1 μm (*fig.* 3). Dans le premier cas, la température varie d'une manière continue, ce qui implique un phénomène de croissance de cristaux dans les pores, une fois l'abaissement cryoscopique atteint. Dans le second cas, il y a une remontée brutale de la température indiquant l'existence de phénomènes liés à la cessation de surfusion, par suite d'une nucléation hétérogène à l'aval de la membrane.



Le bilan des résultats nous amène à dire qu'il existe deux mécanismes de congélation à l'aval de la membrane : soit ensemencement par passage à travers les pores, soit nucléation hétérogène; ces deux mécanismes peuvent d'ailleurs se produire dans une zone de transition correspondant à des diamètres compris entre 0,1 et 0,3 μm.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) P. Mazur, *Annals N. Y. Acad. Sc.*, 125, 1965, p. 658.
(2) Carslaw-Jeager, *Conduction of heat*, Oxford Press, 1969.

Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S., 4 ter, route des Gardes, 92190 Meudon, Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la cinétique de fluoruration du silicium pulvérulent par le fluor gazeux.* Note (*) de MM. **Michel-Louis Bernard**, **André Cointot** et **Jean-Pierre Coulombier**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le domaine de température — 20, + 40°C, pour des pressions de fluor pur comprises entre 5 et 30 Torr et des tailles de particules allant de 63 à 124 μ, l'attaque du silicium en poudre procède par déplacement à vitesse constante de l'interface réactionnel. A degré d'avancement donné la vitesse globale de la réaction varie en fonction de la pression suivant une loi homographique. L'énergie d'activation trouvée est de 4,5 ± 1 kcal.mole^{-1}.

La cinétique de fluoruration du silicium pulvérulent par le fluor gazeux a été étudié dans le domaine de température (— 20, + 40°C) pour des pressions comprises entre 5 et 30 Torr. La réaction est schématisée par l'équation suivante :

$$Si_{(s)} + 2\,F_{2\,(g)} \rightarrow SiF_{4\,(g)} \quad \Delta H = -386 \text{ kcal/mole.}$$

Le produit de la réaction étant gazeux l'évolution du système en fonction du temps est suivie par mesure continue de la perte de masse du silicium au moyen d'une thermobalance Mac-BAIN spécialement conçue pour fonctionner en atmosphère de fluor [1]. SiF_4 est éliminé du milieu réactionnel par piégeage dans l'air liquide. Le silicium utilisé est un produit « Koch Light » de pureté 99,99 %. La masse des échantillons est de l'ordre de 10 mg. Plusieurs granulométries ont été étudiées; l'observation au microscope montre que les grains sont de dimensions semblables, chacun étant limité par une surface convexe. Les rapports entre les trois dimensions sont voisins de l'unité.

Courbes représentatives de l'évolution de la réaction au cours du temps. — L'analyse des courbes donnant le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps montre que l'attaque du silicium par le fluor procède par déplacement à vitesse constante de l'interface réactionnel. Compte tenu du fait que la répartition granulométrique n'est pas tout à fait étroite, la loi linéaire transformée pour un ensemble de grains de même dimension, se réduisant homothétiquement, s'applique d'une manière très satisfaisante à nos résultats pour tout le domaine étudié. Figure 1 : La loi mathématique est

$$1 - (1 - \xi)^{1/3} = \frac{K_l}{a}\,t, \tag{1}$$

K_l étant la vitesse d'avancement de l'interface, a la dimension des grains et ξ le degré d'avancement. L'observation des grains partiellement attaqués confirme bien que ceux-ci se réduisent de manière homothétique.

INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPÉRATURE. — Pour une température et une granulométrie données, la vitesse $v = d\xi/dt$ à degré d'avancement constant ou encore la vitesse linéaire d'avancement de l'interface K_i sont liées à la pression P de fluor par une relation de la forme (*fig.* 2) :

$$\frac{v}{P^2} = A\,v + B \quad \text{(A et B étant des constantes).}$$

L'étude de l'influence de la température à pression et granulométrie constantes a été effectuée dans le domaine — 20, + 80°C. De — 20

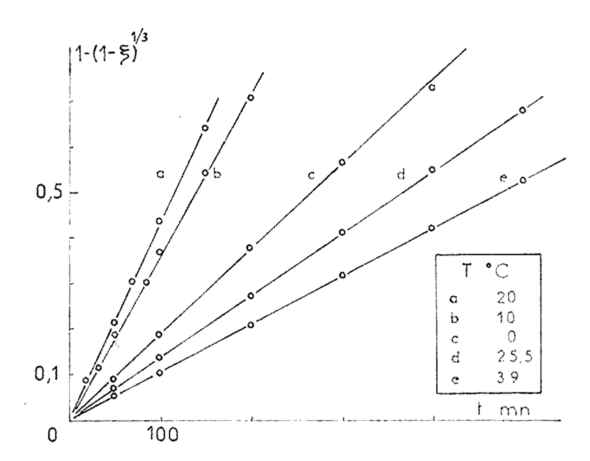


Fig. 1. — Transformées linéaires des courbes d'avancement de la réaction en fonction du temps; $100 \leq a \leq 124\ \mu$, P = 20 Torr.

à 39°C la loi d'Arrhenius est suivie d'une manière satisfaisante. La valeur de l'énergie d'activation calculée est égale à $4{,}5 \pm 1$ kcal/mole.

Au-delà de 39°C la vitesse de la réaction dépend peu de la température, l'énergie d'activation est pratiquement nulle. Nous pouvons supposer dans ce cas que la vitesse de la réaction est limitée par la diffusion mutuelle des gaz réagissant et formé.

INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES. — Nous avons effectué plusieurs expériences, à température et pression données, pour diverses tailles de grains comprises entre 20 et 124 μ. Lorsque la taille des grains est supérieure à 63 μ environ, la vitesse linéaire d'avancement de l'interface K_i demeure constante. La vitesse globale de la transformation $d\xi/dt$ à degré d'avancement donné varie linéairement en fonction de $1/a$ comme le prévoit la relation (1). Par contre, pour des tailles de grains inférieures à 63 μ, K_i ne demeure plus constant au cours de l'évolution du système. Dans ce cas, les vitesses de réaction semblent avoir atteint des valeurs trop élevées pour que l'on puisse considérer le milieu réactionnel comme isotherme.

Interprétation des résultats. — Comme l'ont déjà signalé P. Barret et D. Delafosse dans le cas de la croissance d'une couche non protectrice [2], il est important de prendre en considération non seulement la pression du gaz réagissant mais également la pression partielle du gaz formé dans l'expression de la vitesse globale de la réaction. Pour cela nous envisageons un processus de surface avec les équilibres successifs suivants :

1° Adsorption du fluor sur Si;

2° Réaction de formation de SiF_4;

3° Désorption de SiF_4.

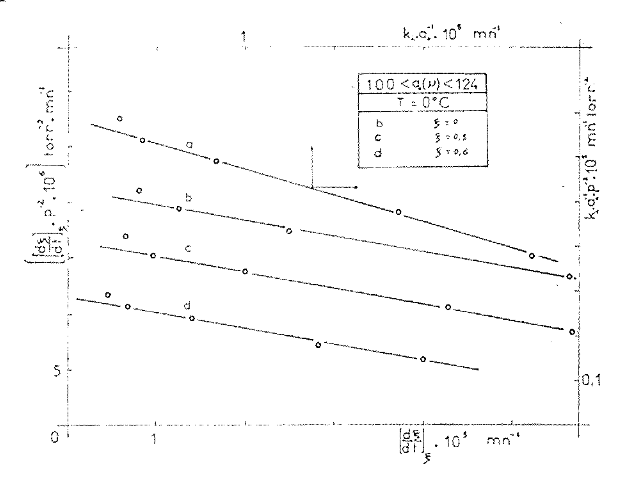


Fig. 2. — Influence de la pression $100 \leq a \leq 124\ \mu$, $T = 0°C$.

Par hypothèse, nous supposerons que l'adsorption des gaz obéit aux lois cinétiques conduisant à l'isotherme de Langmuir et que les sites d'adsorption à la surface du silicium sont non spécifiques et homogènes.

En régime établi, l'expression de la vitesse globale de la réaction que l'on peut calculer est en accord avec la loi des lenteurs formulée par M. Billy et G. Valensi [3]

$$(2)\quad \frac{1}{v} = \frac{1}{s\,(K_2 K_1 P_1^2 - K_3 P_2)} \left| \frac{1}{k''_1} [K_2 + K_3 P_2 (1 + K_2)] + \frac{1}{k''_3} [1 + (1 + K_2) K_1 P_1^2] + \frac{1}{k''_2} [1 + K_1 P^2 + K_3 P_2] \right|.$$

s, nombre de sites vacants par unité de surface;

P_1, pression partielle de F_2;

P_2, pression partielle de SiF_4;

$$K_1 = \frac{k'_1}{k''_1}, \qquad K_2 = \frac{k'_2}{k''_2}, \qquad K_3 = \frac{k'_3}{k''_3},$$

K désigne les constantes d'équilibre et k les constantes de vitesse pour les étapes 1, 2 et 3.

Si l'on suppose que l'adsorption du fluor est seule régulatrice l'expression de la vitesse déduite de la relation (2) serait :

$$v = sk'_1 \, P_1^2,$$

puisque P_2 au cours des expériences est maintenue égale à 0. Nous n'avons jamais observé de domaine dans lequel la vitesse est proportionnelle à P_1^2. En revanche, la loi homographique de variation de v en fonction de P_1^2 observée expérimentalement correspondrait au cas où les réactions (2) ou (3) seraient régulatrices. Il n'est cependant pas possible à partir de nos résultats de déterminer avec précision si l'une ou l'autre de ces réactions est seule régulatrice.

En conclusion, dans le domaine expérimental étudié, l'attaque du silicium pulvérulent par le fluor procède par déplacement à vitesse constante de l'interface réactionnel. Il est intéressant de noter que certains auteurs avaient trouvé ce même résultat sur du silicium en plaque [(4), (5)]. L'étude de l'influence de la pression nous a permis d'écarter l'hypothèse de l'adsorption du fluor comme processus régulateur, mécanisme suggéré par Margrave et Kuriakose (4). La divergence entre les deux résultats peut être attribuée aux différences de conditions expérimentales. Ces auteurs avaient d'une part employé du fluor dilué dans l'hélium et d'autre part des températures plus élevées du fait de la réactivité moindre de leurs échantillons.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) J. J. Abassin, P. Barberti et Y. Guillouet, Rapport C. E. A., n° R 2932, 1966.

(2) P. Barret et D. Delafosse, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1970, p. 82.

(3) M. Billy et G. Valensi, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 632.

(4) A. K. Kuriakose et J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.*, 68, 2964, p. 2671.

(5) V. A. Arslambekov, K. M. Gorbunova et N. S. Guseva, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Seriy. Khimi*, 1, 1969, p. 80.

Groupe de Recherches
de Chimie-physique de la Combustion,
E. R. A. du C. N. R. S. n° 160,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers,*
Vienne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la structure de la phtalocyanine de fer sur l'activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.* Note (*) de MM. **Michel Savy**, **Gérard Magner** et **Gilbert Peslerbe**, présentée par M. Georges Champetier.

Par variation des conditions de dépôt, il est possible d'obtenir sélectivement les formes α et β de la phtalocyanine de fer. Sur les dépôts obtenus, on observe un déplacement du pic d'absorption dans le visible vers les plus courtes longueurs d'ondes lorsque l'on passe de α à β, la forme α étant électrochimiquement plus active que la forme β vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

Les composés de type phtalocyanine monomère existent sous plusieurs formes [(1), (2)], les deux principales α et β pouvant être obtenues par sublimation sous vide en variant les conditions de dépôt [(3), (4)]. Les études cristallographiques montrent un isomorphisme pour les phtalocyanines de Mn à Cu, les paramètres caractéristiques variant peu (5).

Une étude comparative de l'activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène de la forme β de phtalocyanines de Fe, Co, Ni et Cu déposées sous vide a montré que la plus active était celle de Fe indépendamment du pH (6). Ces résultats peuvent s'interpréter en reliant la cinétique de chimisorption de l'oxygène à la variation de population électronique des orbitales moléculaires formées par les ions de transition à l'intérieur de la molécule de phtalocyanine, fonction de l'état de spin de l'ion central. Tout en augmentant la densité de centre paramagnétiques (7) d'une quantité correspondant à l'oxygène adsorbé, la présence d'oxygène a pour effet de diminuer l'énergie de conduction de la phase α [(8), (9)].

Il existe une correspondance entre les pics d'absorption optique observés (10) dans différents états (vapeur, film sublimé, monocristal, solution) et le spectre d'absorption de la molécule qui peut s'interpréter à l'aide de la théorie des orbitales moléculaires (11). Les deux principaux pics observés dans le visible à 14 290-15 060 cm^{-1} correspondent respectivement (12) aux transitions B_{1u}-Eg et B_{2u}-Eg de l'état base au premier état excité de l'électron π sur la chaîne phtalocyanine. Dans le cas des porphyrines [(13), (14)] les bandes d'absorption dans le domaine de 15 000 cm^{-1} servent à l'interprétation de leur état de spin, les formes à spin faible correspondant à des absorptions à des longueurs d'onde plus courtes.

Dans cette Note, on se propose de montrer que des différences importantes d'activité vis-à-vis de la réduction de l'oxygène peuvent être reliées au spectre d'absorption optique.

Les électrodes sont constituées par une couche de 4 000 Å environ de phtalocyanine déposée sur un support d'or préalablement traité (15).

Deux techniques de sublimation sont utilisées : l'une (forme A) consiste à vaporiser pendant 2 à 3 s la phtalocyanine déposée dans la coupelle d'un canon diode type « Seavom » CD; l'autre (forme B) consiste à chauffer par effet Joule pendant 20 à 30 mn à 400°C la phtalocyanine déposée dans un creuset de tungstène. Lors de la vaporisation lente, la pression partielle est maintenue à 4.10^{-6} Torr tandis qu'elle s'élève nettement au-dessus de cette valeur au cours de la vaporisation rapide. Les supports d'or sont maintenus dans tous les cas à la température ambiante.

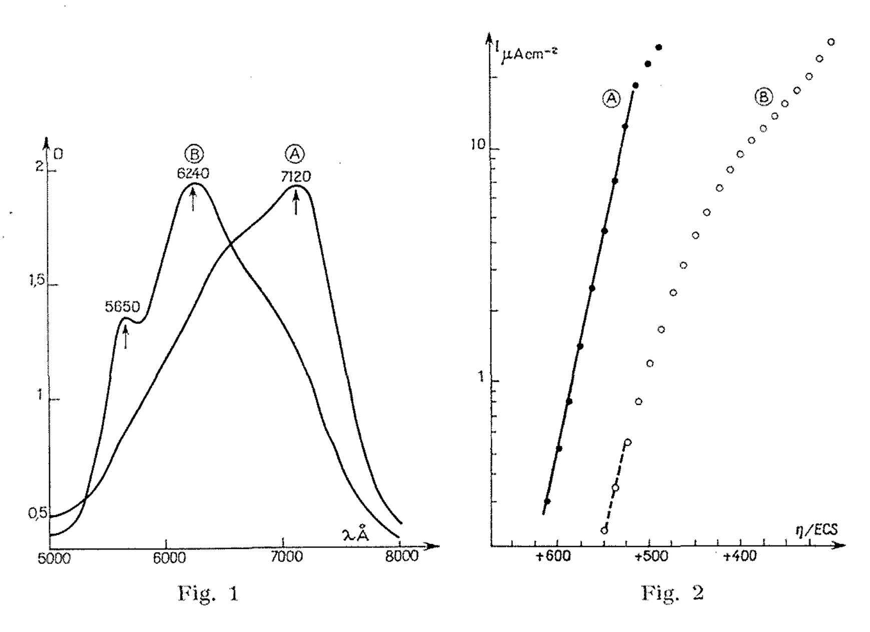


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Spectre d'absorption optique des couches déposées par sublimation sous vide. A, Phtalocyanine α; B, Phtalocyanine β.

Fig. 2. — Courbe tension-courant. Coordonnées semi-logarithmiques. A, Phtalocyanine α; B, Phtalocyanine β.

Par diffraction électronique [16], sous 50 kV, les deux diagrammes obtenus semblent identiques. Les distances interréticulaires sont en bon accord avec celles correspondant à la forme métastable [1].

Les clichés rayons X Debye-Scherrer des formes (A) et (B) ont été obtenus avec un bloc «Philips» PW 1009 équipé d'une anticathode de fer. A titre de références, en même temps que sur les échantillons, des clichés ont été effectués sur la poudre initiale, la poudre initiale recuite à 320° pendant 8 h sous argon [forme β [4]], et la poudre obtenue après dissolution dans l'acide sulfurique suivie d'une reprécipitation [forme α [1]] ainsi que sur différents témoins placés à côté des échantillons pendant la sublimation. Le cliché de la poudre d'origine est semblable à celui de la poudre

recuite. Ils sont différents de celui de la poudre ayant subi une dissolution dans H_2SO_4. Les clichés des formes A et B sont différents. Une correspondance peut être établie entre les clichés de la poudre initiale et ceux de la forme B, ainsi qu'entre ceux de la forme A et de la poudre obtenue par reprécipitation.

En fonction du support, on observe pour les conditions de vaporisation choisies, essentiellement une variation des paramètres cristallins.

L'absorption optique a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre « Cary » type 17 sur des films obtenus simultanément sur des plaques de verre situées au voisinage des supports d'or pendant la vaporisation. Les courbes sont représentées par la figure 1. Avec la forme A, on observe un pic d'absorption à 7 120 Å tandis que pour la forme B, il se situe à 6 240 Å, ce qui correspond à un déplacement de 1980 cm^{-1}. Les échantillons sont étudiés électrochimiquement en milieu H_3PO_4, 0,2 M (pH 1,3), à 25°C et à l'obscurité par la méthode tensiocinétique [13].

Alors que pour l'échantillon A on observe une droite sur deux décades, on n'en obtient aucune sur l'échantillon B sauf dans le domaine des faibles polarisations où les pentes de A et B sont du même ordre de grandeurs (55 mV par décade). Il en est de même du courant d'échange apparent $1,5.10^{-7}$ $A.cm^{-2}$. Le potentiel à courant nul est plus élevé sur A (+ 630 mV/ECS) que sur B (+ 560 mV/ECS).

On peut supposer dans les deux structures un mécanisme [14] de la forme :

(I) $$O_2 + \delta e \rightarrow O_2^{\delta-}, \quad \text{avec} \quad \delta = 1 \quad \text{ou} \quad \delta = 2;$$

(II) $$O_2^{\delta-} + H^+ \rightarrow HO_2^{(\delta-1)-}$$

suivies à l'interface de

(III) $$HO_2^{(\delta-1)-} + H^+ + e \rightarrow H_2O_2^{(\delta-1)-} \quad \text{(étape limitative)};$$

(IV) $$H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2;$$

[à l'équilibre la réaction (V) s'équilibre avec les réactions précédentes];

(V) $$H_2O_2 \rightarrow 2\ H^+ + O_2 + 2\ e,$$

les réactions (I) et (II) se produisent à l'intérieur de la couche de phtalocyanine.

L'expression cinétique du courant peut s'écrire dans le domaine de potentiel où la chute ohmique dans la couche de phtalocyanine n'est pas limitative :

$$i = i_{0\alpha\beta} \exp 2\alpha F \frac{E - E_R}{RT},$$

où $i_{0\alpha\beta}$ représente le courant d'échange pour les phases α ou β, E le potentiel appliqué, E_R le potentiel réversible.

Cette équation se vérifie expérimentalement. L'accroissement d'activité correspond à une augmentation de la vitesse de chimisorption de l'oxygène dans la phase α. L'absorption d'oxygène entraîne également une augmentation de conductivité par rapport à la phase β (⁸), ce qui peut expliquer la partie linéaire de la courbe courant-tension. Cette plus grande réactivité de l'oxygène dans la phase α peut être reliée (⁶) à l'état de spin du fer qui passerait à la valence 3 en accord avec la variation de spectre optique observée. Ce résultat peut être vérifié expérimentalement par la technique ESCA.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) F. Moser et A. Thomas, *Phtalocyanine compounds*, Reinhold Publis. Corp., 1963.
(2) R. H. Wiswall, U. S. patent, 24 863 51, 1949.
(3) C. Hamann et H. Wagner, *Anorg. allg. chemie band*, 373, 1970, p. 18.
(4) M. Ashida Nuyeda et E. Suito, *J. Crystal Growth*, 8, 1971, p. 45.
(5) J. M. Robertson et I. Woodward, *J. Chem. Soc.*, 36, 1940.
(6) M. Savy, P. Andro, C. Bernard et G. Magner, *Elect. Act.* (sous presse).
(7) S. E. Harrison et J. M. Assour, *J. Chem. Phys.*, 40, n° 2, 1964, p. 365.
(8) S. E. Harrison et K. Ludewig, *J. Chem. Phys.*, 45, n° 1, 1966, p. 343.
(9) J. Kaufhold et K. Hauffe, *Ber. Bunseng.*, 69, n° 2, 1965, p. 168.
(10) T. Lewis Chadderton, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 751.
(11) S. Basu, *Indian J. Phys.*, 58, 1954, p. 511; A. Chikayama, Y. Goshita, R. Itch et J. Oshida, *J. Phys. Soc. Japan*, 12, 1957, p. 1316; L. E. Lyons, J. R. Walsh et J. W. White, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 167.
(12) L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1347.
(13) A. S. Brill et R. J. P. Williams, *J. Biochem.*, 78, 1961, p. 246.
(14) P. George, J. Beellestone, J. S. Griffith, J. E. Kalk R. Lemberg et R. K. Morton, *Hæmatin Enzymes*, Pergamon, London, 1961, p. 105.
(15) C. Bernard, G. Magner et M. Savy, *Elect. Act.*, 16, 1971, p. 537.
(16) Mmes Tertian et Deschamp du Laboratoire de Physique des Matériaux ont exécuté ce travail.

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la couche double électrochimique à l'interphase argent polycristallin-solutions aqueuses de fluorure de sodium. Analyse des courbes capacité différentielle-densité de charge superficielle de l'électrode.* Note (*) de M. **Georges Valette**, présentée par M. Georges Champetier.

On analyse les courbes capacité différentielle-densité de charge superficielle, d'une électrode d'argent polycristalline au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium à différentes concentrations. Le modèle de couche double sans adsorption spécifique des ions de l'électrolyte ne serait pas vérifié pour le système étudié du fait de l'hétérogénéité cristalline de l'électrode. Pour des électrodes polycristallines de différents métaux, l'effet de l'hétérogénéité cristalline sur les courbes C (q) serait négligeable pour les métaux à bas points de fusion et important pour les métaux à hauts points de fusion.

Nous avons donné, dans une Note précédente [1], les courbes capacité différentielle-potentiel C (E) d'une électrode d'argent polycristalline au contact de solutions aqueuses de NaF. En tentant d'appliquer au système étudié le modèle de couche double sans adsorption spécifique des ions de l'électrolyte, nous allons évaluer quantitativement l'effet de l'hétérogénéité cristalline.

La figure 1 représente les courbes capacité différentielle-densité de charge superficielle C (q), par unité de surface géométrique de l'électrode, à différentes concentrations en NaF. La densité de charge est calculée par intégration des courbes C (E), en considérant qu'au potentiel du minimum de capacité la charge superficielle de l'électrode est nulle, étant donné l'absence d'adsorption spécifique des ions de l'électrolyte [1]. On constate que les maximums situés de part et d'autre de $q = 0$ apparaissent, pour les différentes concentrations, à des valeurs constantes de la densité de charge $q = -8{,}0\ \mu\text{C.cm}^{-2}$ et $q = +11{,}2\ \mu\text{C.cm}^{-2}$. Remarquons que dans le cas d'une électrode monocristalline [[2], [3]] le maximum cathodique, par exemple, apparaît pour une densité de charge différente, voisine de $-6\ \mu\text{C.cm}^{-2}$ et non $-8\ \mu\text{C.cm}^{-2}$; cet écart correspondant à la forme plus évasée du minimum des courbes C (E) d'une électrode polycristalline que nous avons précédemment interprétée [1].

Pour tenter de vérifier le modèle de couche double [4], sans adsorption des ions de l'électrolyte, qui se traduit par la relation :

$$C^{-1} = C_d^{-1} + C_c^{-1}, \tag{1}$$

où les différents termes ont été explicités précédemment [2], nous pouvons étudier la variation, à densité de charge constante, de C^{-1} en fonction de C_d^{-1} pour les différentes concentrations. Cette méthode appliquée par Parsons [5] à l'interphase mercure-solutions aqueuses de NaF fut ensuite utilisée par d'autres auteurs pour des électrodes solides [[6], [7]]; consta-

tant une pente différente de l'unité, ils ont interprété cet écart comme étant dû à la rugosité de l'électrode. Dans notre cas, cette méthode conduirait, en utilisant les valeurs de la capacité mesurée pour une densité de charge nulle, à un coefficient de rugosité égal à 1,9.

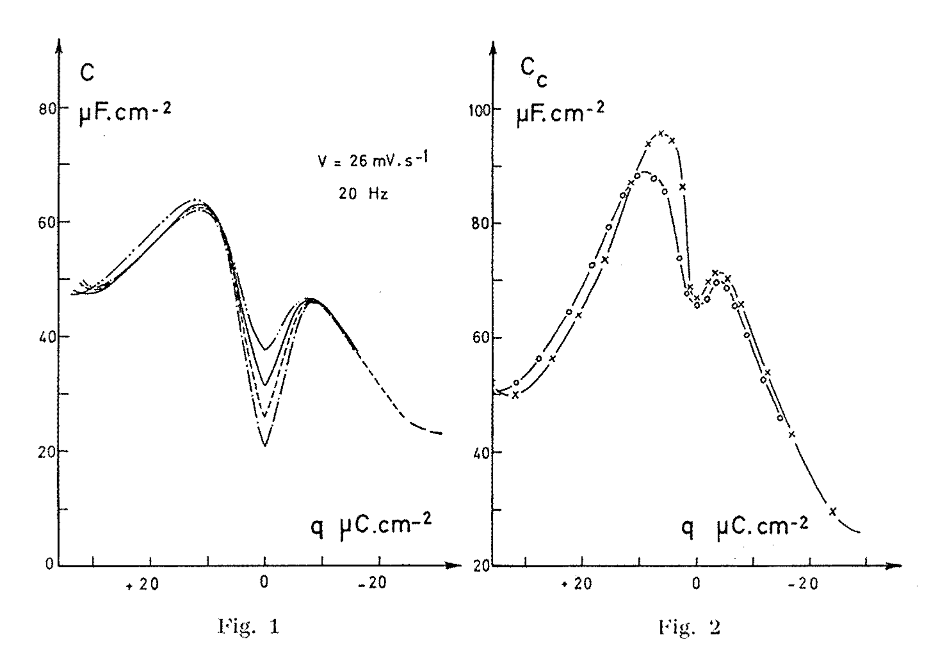


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Influence de la concentration sur les courbes capacité différentielle-densité de charge superficielle de l'électrode du système argent polycristallin-NaF.

——··—— 0,04 M NaF; - - - - - - - 0,01 M NaF;
—————— 0,02 M NaF; ——·—— 0,005 M NaF.

Fig. 2. — Variation de la capacité différentielle de la couche compacte calculée en fonction de la densité de charge superficielle de l'électrode pour le système argent polycristallin-NaF.

–O–O–O–O– 0,04 M NaF; –×–×–×–×– 0,01 M NaF.

La figure 2 représente les courbes capacité différentielle de la couche compacte-densité de charge superficielle $C_c(q)$, calculées à l'aide de la relation (1) pour les solutions 0,04 et 0,005 M en NaF, en admettant que le coefficient 1,9 correspond à la rugosité. Nous observons, d'une part que C_c n'est pas indépendante de la concentration dans tout le domaine de densité de charge étudié et, d'autre part, qu'il apparaît un minimum à $q = 0$; ceci semblerait montrer que la capacité calculée ne correspond pas à la capacité de la couche compacte. En effet, les résultats obtenus sur le mercure (1), l'or (18), le bismuth (8) et l'argent monocristallin [(2), (3)], ainsi que la courbe théorique $C_c(q)$ de Macdonald et Barlow (9), montrent que C_c doit être indépendante de la concentration et que cette fonction

ne présente pas de minimum pour $q = 0$. Nous constatons donc que le coefficient de rugosité ne peut être déterminé par cette méthode dans le cas d'une électrode polycristalline d'argent, contrairement à ce que nous avons observé pour des électrodes monocristallines; ceci serait dû à l'hétérogénéité cristalline. La valeur du coefficient de rugosité déterminé par la comparaison des courbes C (E) entre des électrodes monocristallines et polycristalline [1] conduit à penser que le coefficient que nous venons de calculer à partir de la pente de C^{-1} (C_d^{-1}) est représentatif de deux effets différents : la rugosité et l'hétérogénéité cristalline de la surface. Ce coefficient calculé serait donc égal au produit du coefficient de rugosité $1{,}15 \pm 0{,}05$ [1] par le coefficient d'hétérogénéité cristalline $1{,}65 \pm 0{,}05$, pour les échantillons étudiés.

Il est intéressant de comparer les valeurs des coefficients déterminés par la pente de C^{-1} (C_d^{-1}) pour des électrodes polycristallines de différents métaux au contact d'un électrolyte dont les ions ne s'adsorbent pas spécifiquement. Le tableau donne les valeurs de ces coefficients pour le mercure et huit métaux; pour chacun, nous donnons également son point de fusion.

TABLEAU

Valeurs des points de fusion et des coefficients déterminés à partir de la pente de l'inverse de la capacité différentielle mesurée en fonction de l'inverse de la capacité différentielle calculée de la couche diffuse pour différents métaux.

Métal	Coefficient	Point de fusion (°C)	Métal	Coefficient	Point de fusion (°C)
Mercure [3]	1	−38	Plomb [12]	1,2-1,3	327
Indium [14]	1,09	156			
Étain [10]	1,1	231	*Antimoine [13]	1,2-1,3	630
*Bismuth [9]	1	271	Argent	1,9	960
Cadmium [11]	1,2-1,3	320	Cuivre [15]	1,9	1083

(*) Électrodes sphériques obtenues par fusion d'un fil polycristallin.

On constate que ce coefficient est d'autant plus grand que le point de fusion est plus élevé. Nous venons de montrer pour l'argent qu'il traduit en grande partie l'effet de l'hétérogénéité cristalline; nous pouvons donc admettre que plus le point de fusion est élevé plus l'effet de l'hétérogénéité cristalline est important. Nous tenterons d'interpréter ce phénomène à l'aide de la mobilité des atomes superficiels du métal; on sait en effet que celle-ci est d'autant plus importante que le point de fusion est plus bas [16]. On peut alors penser que la surface d'une électrode polycristalline d'un métal à bas point de fusion tendrait à être homogène (faible hétérogénéité cristalline) sous l'influence de la mobilité des

atomes, d'où un coefficient calculé pratiquement égal à celui de rugosité, voisin de l'unité pour une surface préparée par polissage électrochimique. Par contre, dans le cas d'un métal à haut point de fusion, la mobilité étant faible à 25°C, les différents plans composant la surface conserveraient leurs caractères propres; la courbe C (q) d'une telle électrode, étant une moyenne, entraîne une valeur élevée du coefficient calculé; quoique les coefficients de rugosité réels des différents plans puissent être très proches de l'unité, comme nous venons de l'observer sur l'argent. Remarquons que précédemment Hampson et Larkin [15] ont admis, comparant les valeurs moyennes de la capacité pour ces mêmes métaux, une rugosité d'autant plus grande que le point de fusion est élevé; ils justifient cette interprétation par la diffusion des atomes du métal. Tout en considérant qu'une plus grande mobilité des atomes peut effectivement être favorable à l'obtention de surfaces moins rugueuses, nous pensons qu'elle pourrait aussi homogénéiser la structure des couches d'atomes superficiels des différents plans de l'électrode.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) G. Valette, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2046.
(2) G. Valette et A. Hamelin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 602.
(3) G. Valette, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 320.
(4) D. C. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, n° 19, 1954, p. 4819.
(5) R. Parsons et F. G. R. Zobel, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 1965, p. 333.
(6) Nguyen Van Huong et J. Clavilier, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1404.
(7) K. V. Rybalka, *Dissertation*, MGU, 1968.
(8) K. Palts, R. Pullerits et V. Past, *Tartu Riikliku Ulikooli*, 235, 1969, p. 63.
(9) J. R. Macdonald et C. A. Barlow, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 3062.
(10) V. Ya. Bartenev, E. S. Sevast'yanov et D. I. Leikis, *Elektrokhimiya*, 6, 1970, p. 1868.
(11) V. Ya. Bartenev, E. S. Sevast'yanov et D. I. Leikis, *Elektrokhimiya*, 4, 1968, p. 745.
(12) K. V. Rybalka et D. I. Leikis, *Elektrokhimiya*, 3, 1967, p. 1135.
(13) M. E. Khaga et V. E. Past, *Elektrokhimiya*, 5, 1969, p. 618.
(14) L. Ya. Egorov et I. M. Novosel'skii, *Elektrokhimiya*, 6, 1970, p. 521.
(15) N. A. Hampson et D. Larkin, *Electrochimica Acta*, 15, 1970, p. 581.
(16) B. Chalmers, *Physical Metallurgy*, John Wiley, New York, 1959, p. 371.
(17) N. B. Grigorev, I. A. Gedvillo et N. G. Bardina, *Elektrokhimiya*, 8, 1972, p. 409.
(18) J. Clavilier et Nguyen Van Huong, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 202.

Laboratoire d'Électrolyse,
C. N. R. S.,
1, *place d'Aristide - Briand,*
92190 *Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

MÉTALLURGIE. — *Sur un nouveau type de matériaux composites.* Note (*) de MM. **Guy Matteudi** et **Georges Verchery**, présentée par M. Paul Bastien.

Après un rappel des inconvénients dus au couplage dans les composites à fibres, nous montrons que cet effet dans le matériau étudié peut être négligé dans les cas usuels, ou pris en compte de façon simple si nécessaire. L'expérimentation confirme ce point de vue.

1. Le renforcement des métaux par des nappes de fibres réfractaires à hautes propriétés mécaniques fournit aux utilisateurs des matériaux composites anisotropes à rigidité élevée. La tendance est donc de les employer en structures de plus en plus minces, en particulier sous forme de plaques. Mais alors, par suite du faible nombre de couches, la plaque peut présenter un couplage plus ou moins marqué entre les effets dans le plan et les effets de flexion.

Dans le domaine élastique linéaire, on a ainsi, entre les déformations ε_{ij} et courbures K_{ij} du plan géométrique moyen et les éléments de réduction (efforts N_{ij} et moments M_{ij}) des contraintes dans l'épaisseur, les équations de comportement suivantes [1] :

$$(1) \qquad N_{ij} = A_{ijkl}\,\varepsilon^{kl} + B_{ijkl}\,K^{kl}; \qquad M_{ij} = B_{klij}\,\varepsilon^{ij} + D_{ijkl}\,K^{kl},$$

Le couplage par les termes B se traduit par des conséquences d'ordre divers mais de grande importance pratique :

— une modification (souvent en diminution) des caractéristiques de la plaque (rigidité apparente, charges critiques, fréquences propres);

— l'impossibilité pratique de caractérisation expérimentale complète du matériau par suite du grand nombre de coefficients élastiques et de leur imbrication;

— de grandes difficultés de calcul pour résoudre les équations complètes de l'équilibre ou du mouvement.

2. Nous avons réalisé un composite qui échappe à ces limitations; il s'agit d'un stratifié formé par n couches minces constituées d'une épaisseur $\alpha\, t$ de matériau réfractaire 2, déposé sur un substrat métallique 1 d'épaisseur $(1-\alpha)\,t$. Dépôt et substrat sont isotropes et caractérisés par leurs coefficients de Lamé; on notera simplement (λ_i, μ_i) leurs tenseurs d'élasticité en contrainte plane. Les tenseurs A, B, D s'évaluent par la théorie des stratifiés [1] :

$$(2) \qquad A = h\,(\lambda, \mu); \qquad B = \frac{\alpha\,(1-\alpha)\,h^2}{2\,n}(\lambda', \mu'); \qquad D = \frac{h^2}{12}A - \frac{h\,(2\,\alpha - 1)}{n}B,$$

où h est l'épaisseur de la plaque, λ et μ sont donnés par la loi des mélanges :

$$(\lambda, \mu) = (1 - \alpha)(\lambda_1, \mu_1) + \alpha(\lambda_2, \mu_2)$$

et (λ', μ') par la différence $(\lambda_2, \mu_2) - (\lambda_1, \mu_1)$.

En pratique, l'épaisseur t de la couche est de l'ordre de 0,02 mm; pour une épaisseur h de plaque donnée, le nombre de couches est alors 5 à 10 fois plus grand que le nombre de nappes de fibres d'un composite à fibre.

Dans les applications usuelles, on peut donc négliger le couplage et caractériser le matériau par les seuls coefficients λ et μ : $B \neq 0$, $D \neq (h^2/12)\, A$.

3. Au contraire, dans les cas où un calcul plus fin est requis (près d'appuis, d'orifices, etc.) on peut conserver les expressions complètes qui se prêtent au calcul. En effet, examinons l'équilibre sous une charge transverse q; en portant dans les équations d'équilibre ($N_{ij}|^j = 0$, $M_{ij}|^{ij} + q = 0$) les expressions (1) et (2), où on a fait

$$2\,\varepsilon_{ij} = u_i|_j + u_j|_i \qquad \text{et} \qquad K_{ij} = -\,w|_{ij}$$

(u_i déplacement plan et w flèche) et $C = (C' - C'', C'')$ pour A, B, D on obtient

$$A'\, u^k|_{ki} + A''\, u_i|_k^k - (B' + B'')\, w|_{ki}^k = 0, \tag{3}$$

$$-(B' + B'')\, u_k|_h^{kh} + (D' + D'')\, w|_{kh}^{kh} = q. \tag{4}$$

On peut éliminer u_i pour obtenir l'équation classique des plaques :

$$D^*\, w|_{kh}^{kh} = q, \tag{5}$$

avec $D^* = D' + D'' - [(B' + B'')^2/(A' + A'')]$, rigidité réduite.

Une telle séparation des inconnues, utilisant aussi des rigidités réduites D^*, a été proposée (²) pour les autres types de plaques composites mais résulte d'approximations discutables.

Dans les conditions aux limites, les variables se séparent dans le cas de l'encastrement; pour d'autres types de conditions, on peut résoudre par une généralisation de la méthode de Muskhelishvili.

4. Des échantillons de tels composites ont été réalisés avec des couches de bore déposées sous vide par bombardement électronique sur des feuillards d'aluminium (³), ces couches étant ensuite pressées à chaud suivant la technique des composites à fibres; des difficultés expérimentales diverses ne nous ont pas permis des investigations mécaniques complètes mais nous avons pu constater, à la précision de la mesure, l'égalité du

module plan dans deux directions à 45° et l'égalité en flexion et tension pour des échantillons de 50 à 60 couches.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) E. Reissner et Y. Stavsky, *J. Appl. Mech.*, 28, n° 3, 1961, p. 402-408.
(2) J. E. Ashton, *J. Comp. Mat.*, 3, n° 1, 1969, p. 189-191.
(3) G. Matteudi, G. Porral et F. Davoine, *Le Vide-SFITV*, 1971, suppl. 152, p. 16-22.

Laboratoire d'Études physiques des Matériaux à hautes températures, E. N. S. M. I. M., 54000 Nancy, Meurthe-et-Moselle

et

Groupe Commun de Recherches en Matériaux, E. N. S. M. P.-E. N. S. T. A., 32, boulevard Victor, 75015 Paris.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Observation de la conformation de la chaîne polymérique dans le solide amorphe par diffusion de neutrons aux petits angles.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Cotton, Bernard Farnoux, Gérard Jannink, Jean Mons,** et **Claude Picot** (1), présentée par M. Francis Perrin.

Il est possible d'introduire une fluctuation de longueurs de diffusion atomiques dans un solide polymérique amorphe *homogène*, de manière à extraire le signal des neutrons diffusés par une chaîne isolée du signal total. L'utilisation de cette technique a permis la mesure du rayon de giration apparent d'une chaîne de polystyrène deuterié dans la masse.

La détermination expérimentale de la conformation de la chaîne polymérique dans le solide amorphe est un résultat recherché depuis que l'on a admis le principe (2) de conformation gaussienne pour en expliquer les propriétés mécaniques.

La diffusion de rayons X ou de neutrons aux petits angles par le solide amorphe devrait permettre de résoudre ce problème. Ces techniques ne sont pas directement utilisables car, le solide étant incompressible, les fluctuations de densité sont trop faibles pour être observées. Pour obtenir un signal, il est donc nécessaire de marquer un certain nombre de chaînes dans la masse. Si cette opération est réalisée par une modification chimique elle conduit à une incompatibilité entre les chaînes marquées et non marquées. Il en résulte une ségrégation entre ces deux types de chaînes.

Cette difficulté peut être contournée en diffusion neutronique en remplaçant sur les macromolécules témoins une grande proportion d'atomes d'hydrogène, dont la longueur de diffusion cohérente est négative, par des atomes de deutérium pour lesquels celle-ci est positive. Comme nous le montrons dans cette publication, il est ainsi possible d'obtenir un contraste suffisant permettant d'extraire du signal total l'intensité diffusée par des chaînes isolées et ainsi d'obtenir des renseignements sur leur conformation.

Des plaquettes rectangulaires ($4 \times 2{,}1$ cm^2) de 0,7 mm d'épaisseur ont été préparées par évaporation du solvant à partir d'une solution contenant un mélange de polystyrène (PSH) de masse moléculaire ($M_w = 139\,000$ et $M_n = 133\,000$) et de polystyrène deutérié (PSD) de masse moléculaire ($M_w = 7\,100$, $M_n = 5\,600$).

La concentration de PSD est 0,05 g/cm^3. Deux solvants ont été successivement utilisés CS_2 et C_6H_6. Les plaquettes obtenues sont parfaitement transparentes et ne se distingue pas de la plaquette témoin constituée de PSH. Aucune inhomogénéité ou séparation de phase n'est décelable.

Afin de pouvoir comparer la conformation de la chaîne dans le solide avec celle de la chaîne en solution des échantillons de concentration

fixée (0,05 g/cm³) de PSD ont été préparés par dissolution dans des solutions de concentration c de PSH dans du sulfure de carbone (CS_2). Il est en effet prévu que la solution passe par plusieurs régimes, dont deux sont partiellement connus [3], lorsque les valeurs de c augmentent. Nous avons voulu en observer l'influence sur la conformation du PSD.

Le montage expérimental est le suivant : le faisceau de neutrons est issu du réacteur EL_3 par l'intermédiaire d'une boucle froide et d'un guide [4]. Un monochromateur de graphite y prélève un faisceau de longueur d'onde $\lambda = 4,5$ Å.

Ce faisceau tombe avec une divergence de 18 minutes d'arc, sur l'échantillon placé sur l'axe d'un spectromètre. L'intensité diffusée est mesurée

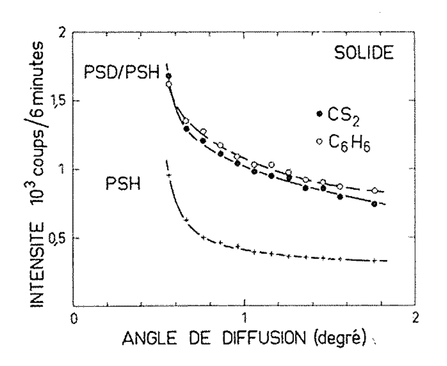


Fig. 1. — Intensité diffusée en fonction de l'angle, par les échantillons solides.
○ Plaquette mélange PSD (c = 0,05 g/cm³), PSH obtenu par évaporation de benzène.
● Plaquette du même mélange obtenu par évaporation de CS_2.
+ Échantillon témoin de PSH.

avec la même divergence, à un angle θ. A cet angle correspond une valeur du vecteur de diffusion $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$.

La figure 1 montre l'intensité diffusée par les trois échantillons solides suivant :

— un échantillon PSD-PSH obtenu par évaporation de benzène;

— un échantillon PSD-PSH obtenu par évaporation de CS_2;

— un échantillon témoin de PSH pur.

Le signal de PSD est obtenu en faisant la différence entre les intensités obtenues avec les deux premiers échantillons et le témoin.

La figure 2 montre des résultats analogues obtenus pour les solutions aux différentes valeurs de c. Pour chacune de ces courbes le signal utile est obtenu en retranchant l'intensité diffusée de celui d'une solution témoin de PSH dans CS_2 de même concentration. Seule la courbe témoin obtenue pour la plus grande valeur de c (donc du bruit de fond) est montrée sur cette figure.

Les figures 1 et 2 montrent que les signaux utiles, qui sont une mesure du contraste entre molécules marquées et non marquées, sont importants et permettent sans difficultés d'obtenir la caractéristique d'une macromolécule dans le solide.

Les épaisseurs des échantillons ont été déterminées de manière à obtenir la plus grande intensité diffusée sans effet apparent de double diffusion.

Les différents volumes utilisés pour les solutions sont indiqués sur la figure 2. Les intensités utiles sont en première approximation proportionnelles au volume, c'est-à-dire au nombre de molécules de PSD.

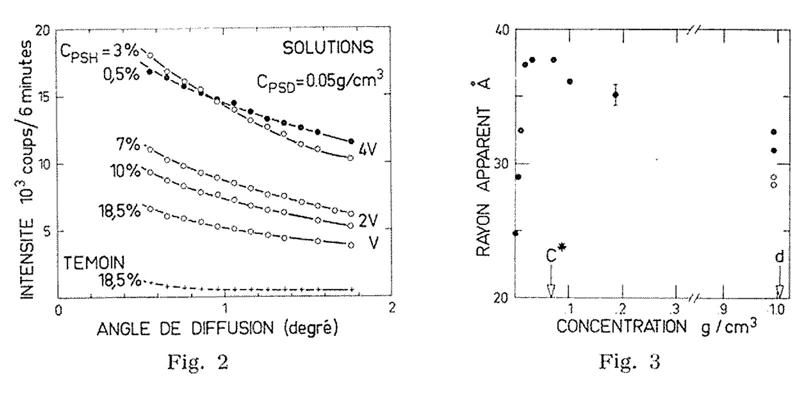


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Intensité diffusée en fonction de l'angle, par les échantillons en solution Les solutions ont la même concentration de PSD (c = 0,05 g/cm^3).

Les concentrations de PSH sont respectivement 0,5, 3, 7, 10 et 18,5 g/100 cm^3. Seule l'intensité diffusée par l'échantillon témoin de PSH à c = 18,5 g/100cm^3 est portée sur la figure. Les rapports des volumes des échantillons utilisés sont indiqués sur la droite de la figure.

Fig. 3. — Rayon apparent [*cf.* équation (1)] des molécules de PSD en fonction de la concentration en PSH, des solutions PSD, PSH, CS_2. La concentration maximale de PSH correspond à l'état solide (c = d). Le rayon apparent pour le solide obtenu par évaporation de C_6H_6 est aussi porté sur la figure (cercles ouverts).

En particulier dans le cas du volume 4 V utilisé pour les solutions de concentration PSH 0,5, 1, 1,67 et 3 g/100 cm^3, nous n'avons porté que deux concentrations pour étiver le chevauchement des courbes.

Le décalage des intensités diffusées dans le cas du volume 2 V s'explique par une perte d'intensité due à l'augmentation du nombre de protons.

Ces courbes ont été dépouillées en utilisant l'approximation de Guinier [5] :

$$(1) \qquad I(q) = I_0 \, e^{-q^2 \frac{R_a^2}{3}} \qquad \text{avec} \quad q R_a < 1,$$

où R_a est le rayon de giration apparent [6]. Les différentes valeurs de R_a sont portées sur la figure 3, sur cette figure c^* est la concentration pour laquelle les molécules de PSH commencent à s'interpénétrer.

Nous relevons que le rayon de giration dans le solide obtenu à partir d'une solution dans le CS_2, qui est un solvant médiocre (7), est légèrement plus grand que celui obtenu a partir de C_6H_6 qui est un bon solvant.

Pour chacun des solvants deux plaquettes de PSD-PSH ont été étudiées, les différences de valeurs de R_a obtenues pour chacune de ce plaquettes sont inférieures à l'incertitude obsolue de la mesure qui est de l'ordre de 1 Å.

Notons aussi deux régimes dans l'organisation des polymères au fur et à mesure que la concentration en solvant diminue. Le premier ($c < c^*$) correspond a une situation où les chaînes de PSH sont dispersées et se repoussent fortement. Dans la seconde ($c > c^*$) les chaînes se recouvrent et établissent un réseau continu. Ce passage apparaît clairement sous la forme d'un maximun dans la figure 3 et il est en accord avec la transition observée récemment (4) dans le domaine $q\,R \gg 1$.

Cependant ces résultats sont encore difficiles à interpréter en raison notamment des différences de masses moléculaires des polymères de PSD et de PSH.

Ces premiers résultats sont néanmoins suffisamment significatifs pour montrer tout l'intérêt de développer des expériences de diffusion de neutrons dans ce domaine.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) Centre de Recherche sur les Macromolécules, Strasbourg.

(2) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1967.

(3) V. F. Turchin, *Slow Neutrons*, Israel Program for Sc Translation Ltd, 1965.

(4) J.-P. Cotton, B. Farnoux et G. Jannink (à paraître dans *J. of Chem. Phys.*).

(5) A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956.

(6) H. Benoit et C. Picot, *Pure Appl. Chem.*, 12, 1966, p. 545.

(7) J.-P. Cotton, B. Farnoux et G. Jannink, *J. Phys.*, 32, (*c* 5 *a*), 1971, p. 283.

Service Documentation du C. E. A.,
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure cristalline d'un œstrogène artificiel : l'acide (méthoxy-6' naphtyl-2')-3 diméthyl-2.2 butyrique.* Note (*) de Mme **Berthe Rérat**, Mlle **Cécile Stora**, MM. **Claude Rérat**, **Alain Horeau** et **Jean Jacques**, présentée par M. Georges Champetier.

La structure a été déterminée par la méthode d'addition symbolique, puis affinée par la méthode des moindres carrés. La chaîne latérale se trouve dans un plan perpendiculaire au plan du groupe naphtyle.

Les ressemblances dimensionnelles entre œstrogènes artificiels et naturels, admises depuis longtemps et récemment confirmées par les études radiocristallographiques, constituent une des données du problème posé par le mécanisme de l'action hormonale.

Après les résultats portant sur l'œstrone [1], l'œstradiol [2] et le diéthylstilbœstrol [3], l'analyse structurale d'autres séries s'imposait : nous rapportons ceux qui concernent un composé de la série allénolique, série d'acides naphtaléniques à laquelle appartiennent des œstrogènes également très puissants [4].

Pour des raisons de facilité d'obtention de cristaux bien formés, nous avons choisi d'étudier l'acide 1 (dont l'activité œstrogène est de l'ordre de celle de l'œstrone, représentée en 2).

CH_3 CH_3 COOH 13 14 CH_3 H CH_3O **1**

CH_3 O H HO **2**

L'acide racémique, F 154° [5], obtenu par cristallisation dans le méthanol aqueux, se présente sous forme de plaquettes transparentes, à extinction droite par rapport à la direction d'allongement *b*. Les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg indiquent qu'ils appartiennent au système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1/c$. Les paramètres cristallins, calculés à partir des angles de Bragg de 27 réflexions mesurés au diffractomètre, sont :

$$a = 10{,}596\ (\sigma = 0{,}003); \qquad b = 6{,}752\ (\sigma = 0{,}002);$$
$$c = 20{,}935\ \text{Å}\ (\sigma = 0{,}006\ \text{Å}) \quad \text{et} \quad \beta = 99°{,}12\ (\sigma = 0°{,}02).$$

Compte tenu de la valeur de la densité, la maille contient 4 molécules.

La sphère de réflexion correspondant à la radiation du cuivre (K_{α_1}, $\lambda = 1{,}5405$ Å) a été explorée jusqu'à un angle de Bragg de 72°, sur un diffractomètre automatique « Siemens » AED. Les 2 294 réflexions indépendantes mesurées par balayage $\omega - 2\theta$ ont été corrigées du facteur

de Lorentz-polarisation, puis placées à l'échelle absolue par la méthode de Wilson.

Les facteurs unitaires de départ, choisis pour l'application de la méthode d'addition symbolique ([7]), étaient au nombre de 8 (tableau I).

TABLEAU I

Facteurs unitaires de départ				Combinaisons de phases							
$h\ k\ l$	E	φ		1	1′	3	3′	5	5′	7	7′
5 4 4	3,9	0									
$\bar{4}$ 5 6	3,4	0									
1 2 13	2,7	0									
5 4 10	4,0	a		0	0	0	0	π	π	π	π
$\bar{4}$ 5 2	3,8	b		π	0	0	π	0	π	0	π
$\bar{4}$ 4 12	3,7	c		0	π	0	π	0	π	π	0
5 5 4	3,6	d		0	π	0	π	π	0	0	π
$\bar{3}$ 4 18	4,2	e		0	π	π	0	0	π	0	π
			$\sum_{H}\sum_{H'}$	5	5	22	22	52	52	58	58

Après plusieurs cycles de calcul, 42 nouvelles phases étant alors connues en fonction des symboles a, b, c, d, e, on a procédé à l'attribution des valeurs numériques. Pour ce faire, au lieu d'utiliser les indications fournies par les relations entre symboles, apparues au cours des cycles précédents, on a utilisé la méthode des moindres carrés suggérée par Riche ([7]). Celle-ci consiste à chercher, pour l'ensemble de ces facteurs unitaires E (H), les valeurs des symboles (O ou π) qui rendent minimale la somme :

$$\sum_{H}\sum_{H'}(E(H)_{H'} - \langle E(H)_{H'} \rangle_{H'})^2,$$

dans laquelle

$$E(H)_{H'} = |E(H').E(H-H')| \exp i(\varphi(H') + \varphi(H-H'));$$

$\varphi(H')$ et $\varphi(H-H')$ appartenant à l'ensemble des 50 phases déjà connues en fonction des symboles de départ.

La partie droite du tableau I donne les 8 combinaisons de phases (sur un total de $2^5 = 32$ combinaisons) qui correspondent aux valeurs les plus faibles de cette somme.

La méthode de la tangente ([8]) a été ensuite appliquée successivement à ces 8 solutions, considérées comme les plus probables, ce qui a permis de déterminer un nombre de phases, variable suivant les cas, compris entre 140 et 240.

Les 8 diagrammes de densité électronique ont été calculés avec les E (H). Dans trois d'entre eux (1, 3′ et 5′), il semblait possible d'identifier de 9 à 16 atomes appartenant, pour la plupart, à un groupe naphtyle d'orien-

tation constante, mais situé en des positions différentes toutes compatibles avec un modèle d'empilement vraisemblable.

La méthode d'affinement par moindres carrés appliquée à ces trois structures a permis alors de mettre en évidence que l'hypothèse 3′ (9 atomes) dont le facteur résiduel s'abaissait rapidement, était correcte.

La suite des calculs a progressé de la manière habituelle par affinements et séries de Fourier alternés. La structure complète est apparue au troisième cycle.

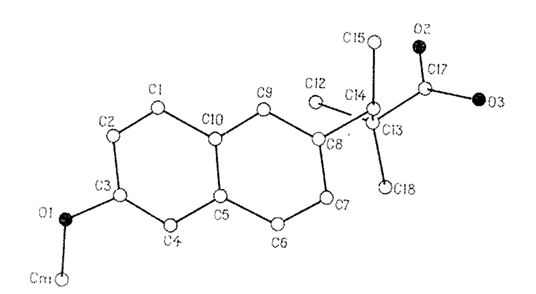
Les positions atomiques, affinées par la méthode des moindres carrés, compte non tenu des atomes d'hydrogène, sont données dans le tableau II (R = 0,12).

TABLEAU II

Coordonnées atomiques (R = 0,12)

	$x.10^3$	$y.10^3$	$z.10^3$		$x.10^3$	$y.10^3$	$z.10^3$
O 1	096	627	204	C 8	635	344	131
O 2	847	38	— 26	C 9	518	252	129
O 3	973	210	48	C 10	416	347	152
C 1	293	253	148	C 12	626	224	— 11
C 2	194	350	167	C 13	751	288	34
C 3	210	548	190	C 14	748	243	107
C 4	323	640	196	C 15	753	21	122
C 5	431	542	177	C 17	860	166	15
C 6	551	631	181	C 18	777	506	23
C 7	650	537	158	C (méthoxy).	89	835	209

Nous avons représenté (*fig.*) la géométrie de la molécule de l'acide (méthoxy-6′ naphtyl-2′)-3 diméthyl-2.2 butyrique en adoptant arbitrairement, pour faciliter la comparaison avec les dérivés de l'œstrone, une numérotation « stéroïde » des atomes de carbone.



Projection suivant l'axe *c*.

Il apparaît clairement que si les distances qui séparent les atomes d'oxygène (ici carboxylique et phénolique) sont identiques à celles que l'on trouve dans l'œstrone et l'œstradiol (10,7 Å), la conformation de la chaîne aliphatique porteuse de la fonction active s'écarte nettement de celle qui épou-

serait fidèlement le squelette stéroïde. En effet, le plan des atomes 8, 14, 13 et 17 fait un angle de 89° avec celui du cycle aromatique.

Ce résultat serait plus surprenant si les études radiocristallographiques antérieures, portant en particulier sur le diéthylstilbœstrol et ses solvates, ne nous avaient pas montré combien la conformation d'une molécule dans le cristal peut dépendre de son environnement. Sans doute en est-il de même au niveau des sites biologiques récepteurs.

Une étude plus complète de la molécule de l'acide 1, après introduction des atomes d'hydrogène dans les calculs fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) B. Busetta, C. Courseille et M. Hospital, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1558; 272, série C, 1971, p. 1212; B. Busetta, C. Courseille, F. Leroy et M. Hospital, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 153.

(2) B. Busetta et M. Hospital, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1300; *Acta Cryst.*, 1972, B 28, p. 560; B. Busetta, C. Courseille, S. Geoffre et M. Hospital, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 1349.

(3) B. Busetta et M. Hospital, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1521 et 2011; B. Busetta, F. Leroy, C. Courseille et M. Hospital, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1304; I. E. Snisley et M. G. Rossman, *Chem. Comm.*, 1969, p. 198; C. R. Weeks, A. Cooper et D. A. Norton, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 429.

(4) R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1401.

(5) J. Jacques et A. Horeau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 711.

(6) J. Karle et I. L. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.

(7) C. Riche, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 396.

(8) J. Karle, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 182.

Laboratoire de Cristallographie,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue,*
Hauts-de-Seine;

Laboratoire de Cristallochimie,
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris;*

Laboratoire de Chimie organique
des Hormones,
Collège de France,
11, *place Marcellin-Berthelot,*
75005 *Paris.*

CRISTALLOGRAPHIE. — *Morphologie des cristaux du composé* $Ca(CH_3COO)(CH_3COS)\,3\,H_2O$ *et données préliminaires sur sa structure cristalline.* Note (*) de Mmes **Marie-Madeleine Borel** et **Marie-Annick Ledesert**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude sur cristal unique au moyen d'enregistrements de Weissenberg et de précession a permis d'indexer le diagramme de poudre de $Ca(CH_3COO)(CH_3COS)$, $3\,H_2O$ et de déterminer les paramètres de sa maille. Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec le groupe spatial $P\,2_1/c$, sa maille contient quatre molécules $Ca(CH_3COO)(CH_3COS)$, $3\,H_2O$. La notation des formes cristallines qui apparaissent a été effectuée par des mesures goniométriques.

La préparation et les propriétés thermochimiques du composé

$$Ca(CH_3COO)(CH_3COS),\ 3\,H_2O$$

ont fait l'objet d'une étude antérieure [1]. Ce composé est stable à la température ambiante.

L'étude à l'aide des rayons X a été effectuée en utilisant les méthodes de poudres et du cristal unique. Tous ces diagrammes ont été réalisés avec la raie K_α du cuivre.

Les clichés de Weissenberg (strate $0kl$, $1\,kl$, $2\,kl$) ont été réalisés par rotation autour de l'axe d'allongement. Pour la précession les strates utilisées ont été $h\,0\,l$, $h\,1\,l$, $h\,2\,l$, $h\,3\,l$ et $h\,4\,l$.

Les résultats obtenus indiquent que le cristal de $Ca(CH_3COO)(CH_3COS)$, $3\,H_2O$ est monoclinique. Ses paramètres, après affinement par la méthode des moindres carrés à partir du diagramme de poudre, ont les valeurs suivantes :

$$a = 6{,}75 \pm 0{,}03\ \text{Å},\qquad b = 15{,}44 \pm 0{,}02\ \text{Å},\qquad c = 11{,}34 \pm 0{,}05\ \text{Å},$$
$$\beta = 113°14' \pm 20'.$$

Les extinctions systématiques observées portent sur $h\,0\,l$ pour $l = 2\,n + 1$ et $0\,k\,0$ pour $k = 2\,n + 1$; elles impliquent le groupe spatial $P\,2_1/c$.

La masse volumique des cristaux a été mesurée à température ordinaire au pycnomètre. Les liquides utilisés ont été le benzène et le dioxanne. La moyenne des résultats obtenus est $d_{mes} = 1{,}44 \pm 0{,}02\ g/cm^3$; le volume de la maille calculée à partir des valeurs des paramètres a, b, c et β donnés ci-dessus est $V = 1086\ \text{Å}^3$; cette valeur correspond à la présence de quatre molécules $Ca(CH_3COO)(CH_3COS)$, $3\,H_2O$ par maille, la masse volumique calculée est $d_{calc} = 1{,}40\ g/cm^3$. Nous avons rassemblé dans le tableau les premières distances réticulaires observées et calculées ainsi que les intensités observées.

TABLEAU

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I
0 1 1...	8,640	8,637	TF
0 2 0...	7,720	7,718	F
0 2 1...	6,228	6,202	tf
1 0 0...		6,201	
1 1 $\bar{1}$...	6,058	6,053	f
1 1 0...	5,745	5,754	F
0 0 2...	5,214	5,211	f
1 2 $\bar{1}$...	–	5,013	–
0 1 2...	4,940	4,937	m
1 1 $\bar{2}$...	4,838	4,844	f
1 2 0...		4,834	
0 3 1...	4,609	4,614	TF
1 1 1...	–	4,401	–
0 2 2...	4,316	4,319	f
1 2 $\bar{2}$...	4,247	4,256	tf
1 3 $\bar{1}$...	4,046	4,056	tf
1 3 0...	–	3,960	–
1 2 1...	3,944	3,946	f
0 4 0...	–	3,849	–
0 3 2...	3,659	3,661	f
1 3 $\bar{2}$...	3,619	3,623	TF
0 4 1...		3,619	
1 1 3...		3,618	
1 3 1...	–	3,426	–
0 1 3...	–	3,389	–
1 0 2...	–	3,385	–
1 2 $\bar{3}$...	3,351	3,351	f
1 4 $\bar{1}$...	–	3,330	–
1 1 2...	–	3,307	–
2 0 $\bar{2}$...	–	3,296	–
2 1 $\bar{1}$...	3,280	3,279	TF
1 4 0...		3,276	
2 1 $\bar{2}$...	–	3,223	–
0 2 3...	–	3,168	–
0 4 2...	3,097	3,101	f
2 0 0...		3,1005	
1 2 2...		3,1004	
1 4 $\bar{2}$...	3,082	3,078	f
2 2 $\bar{1}$...		3,077	
2 1 0...	–	3,039	–
2 2 2...	–	3,031	–
1 3 $\bar{3}$...	3,017	3,015	f
0 5 1...	2,953	2,960	f
1 4 1...		2,954	
2 1 $\bar{3}$...	–	2,913	–
0 3 3...	–	2,879	–
2 2 0...	–	2,877	–
1 0 $\bar{4}$...	2,823	2,834	f
1 3 2...		2,828	
2 3 $\bar{1}$...	–	2,810	–
1 5 $\bar{1}$...	2,793	2,796	f
1 1 $\bar{4}$...		2,787	
2 3 $\bar{2}$...	–	2,775	–
2 2 $\bar{3}$...	–	2,769	–
1 5 0...	–	2,764	–
1 4 $\bar{3}$...	–	2,678	–
1 2 $\bar{4}$...	2,660	2,660	m
0 5 2...		2,656	
2 3 0...		2,6556	
2 1 1...		2,6552	
1 5 $\bar{2}$...	–	2,641	–
1 0 3...	–	2,622	–
0 0 4...	2,603	2,605	f
1 1 3...	2,582	2,585	m
0 4 3...		2,582	
0 6 0...	2,565	2,573	m
2 3 $\bar{3}$...		2,570	
0 1 4...		2,569	
1 5 1...		2,562	

TF : très forte; F : forte; m : moyenne; f : faible; tf : très faible.

Les cristaux obtenus par croissance plus ou moins rapide à partir de solution dans l'eau se présentent sous forme d'aiguilles dont l'axe d'allongement est *a*. Par croissance rapide, les formes en zone suivant l'allongement sont le prisme { 011 } très souvent accompagné du prisme { 021 } et plus rarement du pinacoïde { 010 }, les extrémités sont limitées par le prisme { 110 }.

Par croissance plus lente, en plus des formes précédentes apparaissent les formes {120} et plus rarement {100} et {032}. Tous ces indices de formes ont été calculés à partir des résultats des mesures goniométriques et des paramètres de la maille.

Les enregistrements de précession $h\,0\,l$ et $h\,1\,l$ mettent en évidence l'existence d'une macle par rapport à un plan qui est soit (001), soit $(30\bar{2})$. [On remarque que l'angle des rangées réciproques (001)* et $(30\bar{2})$*, calculé à partir des paramètres de la maille, est à quelques minutes près de 90°].

(*) Séance du 10 juillet 1972.

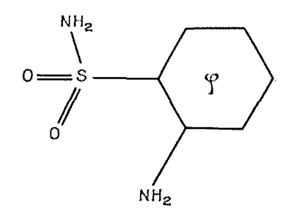
(1) M. A. Bernard et M.-M. Borel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1743.

Laboratoire de Chimie minérale B,
U. E. R. de Sciences,
Laboratoire de Cristallographie-Minéralogie,
Équipe de Cristallographie
et Chimie du Solide,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
U. E. R. de Sciences,
esplanade de la Paix, 14000 *Caen,*
Calvados.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'orthosulfanilamide.* Note (*) de Mme **Michèle Le Bars** et M. **Marc Alleaume**, présentée par M. Jean Wyart.

L'analyse des ortho et méta-sulfamides inactifs fait suite aux travaux sur les structures de six composés para-sulfamidiques actifs (1), le but de ces études étant de rechercher les caractères cristallographiques communs — s'il en existe — à toutes les molécules douées d'activité bactériostatique et antagonistes du PAB.

L'orthosulfanilamide,



cristallise dans le système monoclinique ($P\,2_1/c$) avec les paramètres suivants :

$a = 8,525 \pm 0,002$ Å, $b = 9,213 \pm 0,004$ Å,
$c = 10,170 \pm 0,008$ Å, $\beta = 109,36 \pm 0,03°$;
$V = 753$ Å^3, $D_c = 1,52$, $Z = 4$.

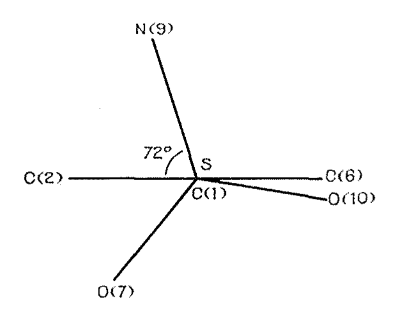
Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique à quatre cercles « Siemens ». Les positions atomiques ont été déterminées

Tableau

Atomes	x	y	z	β_{11} (×10⁴)	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C (1).....	0,3359	0,2773	0,3451	87	76	76	—25	— 3	6
C (2).....	0,3793	0,4051	0,2923	116	93	81	—12	49	3
C (3).....	0,5450	0,4524	0,3487	128	123	122	—37	93	—54
C (4).....	0,6586	0,3761	0,4543	96	150	142	—91	52	— 8
C (5).....	0,6140	0,2512	0,5092	114	126	126	—51	—30	62
C (6).....	0,4517	0,2021	0,4549	134	87	97	— 7	— 2	39
O (7)....	0,0770	0,2171	0,1328	163	185	70	—68	— 4	—69
N (8)....	0,2673	0,4880	0,1912	170	117	109	75	24	— 5
N (9)....	0,0106	0,3101	0,3310	111	107	92	22	17	27
O (10)...	0,1335	0,0686	0,3458	149	67	157	14	— 1	—34
S (11)....	0,1324	0,2088	0,2821	96	70	68	—25	—10	—16
H (30)...	0,5807	0,5327	0,3111	–	–	–	–	–	–
H (40)...	0,7816	0,4142	0,4825	–	–	–	–	–	–
H (50)...	0,6991	0,1882	0,5874	–	–	–	–	–	–
H (60)...	0,4066	0,1182	0,4896	–	–	–	–	–	–
H (81)...	0,3064	0,5627	0,1546	–	–	–	–	–	–
H (82)...	0,1686	0,4583	0,1471	–	–	–	–	–	–
H (91)...	0,0291	0,3018	0,4201	–	–	–	–	–	–
H (92)...	—0,0207	0,3863	0,2878	–	–	–	–	–	–

Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à [010].

par analyse de la fonction de Patterson pour le soufre, puis des sections de densité électronique calculées à partir des positions du soufre, pour les oxygènes, carbones, azotes (méthode de l'atome lourd), et enfin par séries différences pour les hydrogènes. Le facteur de reliabilité final est 0,067.



Les liaisons du groupement sulfonamide ont toutes un caractère de double liaison :

Liaisons : S—O (60 %); S—N (25 %); S—C (40 %).

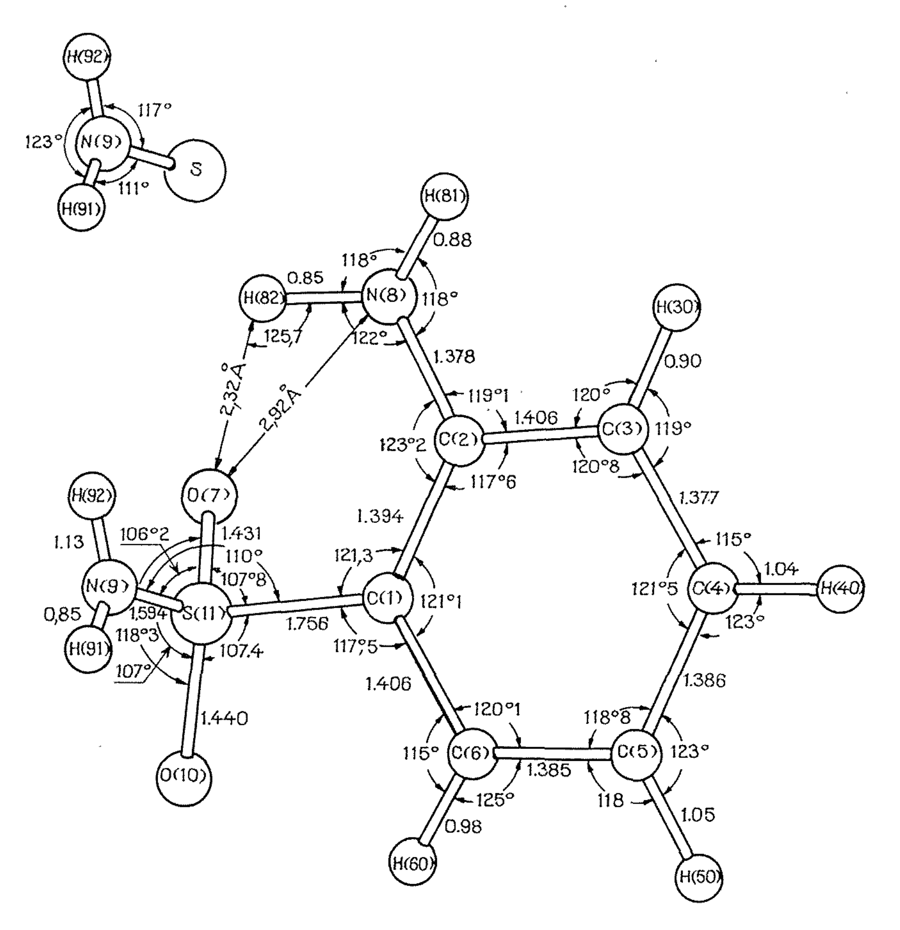


Fig. 2. — Distances et angles dans la molécule.

L'angle O—S—O de 118,3° est très supérieur à celui des valences tétraédriques. Cette augmentation provient sans doute de la forte conjugaison des oxygènes.

Chaque molécule établit deux liaisons hydrogène avec les molécules voisines (*fig.* 1).

1° Azote N (9) avec l'oxygène O (10) de la molécule III-*a* :
Distance N—O : 2,991 Å. Distance O—H = 1,96 Å.
Angle NH...O = 171,55°.

2° Azote N (9) avec l'oxygène O (7) de la molécule IV :
Distance N—O = 2,945 Å. Distance H—O = 2,09 Å.
Angle NH...O = 179,15°.

La molécule présente une chélation N (8)—H...O (7). Le soufre est pratiquement contenu dans le plan du cycle benzénique (distance au plan : 0,004 Å) alors qu'il s'en écartait notablement dans les *p*-sulfanilamides (de 0,05 à 0,15 Å).

L'angle du plan de symétrie du groupement SO_2NH_2 et du plan du cycle est de 72°.

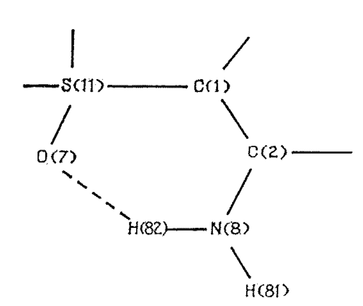
La comparaison avec le chlorhydrate d'O-sulfanilamide ([2]) est intéressante. Elle montre que deux liaisons ont des longueurs différentes d'une molécule à l'autre :

	O-sulfanilamide	HCl, O-sulfanilamide
Liaison C (2)—N (8)............	1,378 ± 0,004 Å	1,461 ± 0,002
» S (11)—C (1)............	1,756 ± 0,003 Å	1,774 ± 0,002

En effet :

1° l'amine dans le cristal de chlorhydrate est devenu ammonium et la liaison C (2)—N (8) échappe à la conjugaison du cycle. La liaison entre un carbone sp^2 et un azote sp^3 est de 1,46 Å.

2° La chélation N^+ (8)...O (7) disparaît dans le chlorhydrate, et de ce fait la liaison C (1)—S (11) est moins conjuguée que lorsque le pseudo-cycle O (7)—S (11)—C (1)—C (2)—N (8) est fermé par la liaison hydrogène N (8)—H (82)...O (7).



L'étude d'autres composés inactifs est en cours et permettra une comparaison systématique avec les composés actifs.

(*) Séance du 26 juin 1972.
(1) M. Alleaume, *Thèse*, Bordeaux, 1967.
(2) Résultats non publiés.

Laboratoire de Cristallographie et Physique du Cristal, associé au C. N. R. S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence, Gironde.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Constantes de stabilité des complexes de l'acide méthylènedithiodiacétique.* Note (*) de MM. **Joël Canonne**, **Jacques Nicole** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les complexes formés par l'acide méthylènedithiodiacétique $CH_2(SCH_2CO_2H)_2$ avec divers cations divalents (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) sont étudiés par pHmétrie, à la température de 25°C en milieu KNO_3.

Les résultats expérimentaux s'expliquent par la formation de complexes de formule générale MH_qA^{q+}, avec $q = 0$ ou 1 dont les constantes de stabilité ont été déterminées par la méthode de Schwarzenbach et la méthode de Bjerrum modifiée.

L'acide méthylènedithiodiacétique, $CH_2(SCH_2CO_2H)_2$, est préparé suivant la méthode de Ritter et Lover [1] par réaction de thiocétalisation du méthanal par l'acide mercaptoacétique, en milieu chlorhydrique. L'acide est purifié par cristallisations successives dans l'eau jusqu'à élimination complète de l'acide mercaptoacétique.

Les constantes mixtes d'acidité K_{a_1} et K_{a_2}, dans lesquelles interviennent simultanément l'activité de H^+ et les concentrations des espèces H_2A, HA^- et A^{2-}, ont été déterminées par mesure du pH pour diverses forces ioniques (milieu KNO_3), à 25°C. Les courbes de neutralisation montrent une seule variation brusque de pH, correspondant à des constantes proches [2].

Les courbes de neutralisation par la soude de divers mélanges M^{2+}-MDDA présentent, par rapport à celle de l'acide seul, un abaissement de pH traduisant la formation de complexes. La présence d'une seule zone tampon entre pH 3 et pH 5 permet d'envisager l'existence de complexes MA et MHA^+.

La réaction de formation de complexe entre le cation métallique M^{2+} et le coordinat A^{2-}, tenant compte de complexes mixtes s'écrit :

$$M^{2+} + q\,H^+ + A^{2-} \rightleftharpoons MH_q\,A^{q+}$$

dont la constante mixte de stabilité est

$$\beta_{1q1} = \frac{[MH_q\,A^{q+}]}{[M^{2+}].[A^{2-}].\{H^+\}^q}$$

dans laquelle $\{H^+\}$ représente l'activité de H^+.

En excès d'ions métalliques M^{2+} ($C_M/C_A = 6$), considérant la concentration en cation libre constante et égale à la concentration initiale C_M, les constantes apparentes de l'acide dans ce nouveau milieu se déduisent de la courbe de neutralisation du mélange [(3), (4)].

Ces constantes K'_{a_1} et K'_{a_2} définies par

$$K'_{a_1} = \frac{|H^+|[|HA| + |MHA^+|]}{|H_2A|},$$

$$K'_{a_2} = \frac{|H^+|[|A| + |MA|]}{[|HA| + |MHA^+|]}$$

s'obtiennent par représentation graphique de la relation

$$\frac{1}{|H^+|}\left[\frac{1}{b + \dfrac{|H^+| - |OH^-|}{C_A}} - 1\right] = \frac{1}{K'_{a_1}} - \frac{K'_{a_2}}{|H^+|^2}\left[\frac{2}{b + \dfrac{|H^+| - |OH^-|}{C_A}} - 1\right],$$

b, nombre de moles de base ajoutée par mole d'acide.

Les constantes de stabilité des complexes MHA^+ et MA sont reliées aux constantes d'acidité K_{a_1}, K_{a_2}, K'_{a_1}, K'_{a_2} et C_M par

$$K_{MHA^+} = \frac{|MHA^+|}{|M^{2+}|.|HA^-|} = \frac{1}{C_M}\left[\frac{K'_{a_1}}{K_{a_1}} - 1\right],$$

$$\beta_{101} = \frac{1}{C_M}\left[\frac{K'_{a_1}K'_{a_2}}{K_{a_1}K_{a_2}} - 1\right].$$

Pour des rapports C_M/C_A inférieurs, la méthode de calcul par approximations successives dérivée de celle de Pariaud et Tissier ([5]) permet l'obtention des constantes de stabilité des deux complexes à partir des relations

$$\bar{n} + \beta_{101}|A|(\bar{n} - 1) + K_{MHA}\frac{|H^+|}{K_{a_2}}|A|\left(\bar{n} - 1 + \frac{1}{\bar{n}_H}\right) = 0,$$

$$|A| = |A'| - \frac{K_{MHA}|A'||H^+|C_M K_{a_2}^{-1}}{\left(\dfrac{|H^+|}{K_{a_2}} + 2\dfrac{|H^+|^2}{K_{a_1}K_{a_2}}\right)\left(1 + \dfrac{|H^+|}{K_{a_2}} + \dfrac{|H^+|^2}{K_{a_1}K_{a_2}}\right)},$$

$\bar{n}$, nombre moyen de coordinat A lié à M;

$\bar{n}_H$, nombre moyen de H^+ lié à A non complexé;

$|A'|$ et $|A|$, concentrations en coordinat en l'absence et en présence du complexe MHA^+.

Les constantes ont été déterminées par cette méthode pour les rapports $C_M/C_A = 1/1 - 2/1 - 3/1 - 6/1$ (Zn, Co, Ni) et $1/1 - 2/1$ (Cd-Cu).

Le tableau rassemble les valeurs des constantes de stabilité $\log \beta_{111}$, $\log \beta_{101}$ et $\log K_{MHA^+}$ ainsi que les résultats antérieurs ([7]).

TABLEAU

Cation....	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
$\log \beta_{111}$.......	4,75	4,92	6,00	4,84	5,28
$\log K_{MHA^+}$.....	0,70	0,87	{ 1,95 1,98 ([7]) }	0,79	1,23
$\log \beta_{101}$.......	1,36	1,54	{ 3,15 3,17 ([7]) }	1,49	1,85

La spectrophotométrie ultraviolette a permis de vérifier dans le cas des mélanges Cu^{2+}-MDDA la seule présence de complexes 1-1. La méthode de Job [6], pour la même force ionique 10^{-1} mole.l^{-1} et pour des concentrations variables, différents pH et diverses longueurs d'onde ne met en évidence que les complexes précédemment définis.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) Ritter et Lover, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5576.
(2) Canonne, Nicole et Tridot, *Chimie analytique*, 51, (7), 1969, p. 317.
(3) Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 33, 1950, p. 947.
(4) Schwarzenbach, Willi et Bach, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1303.
(5) Pariaud et Tissier, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 544.
(6) Job, *Ann. Chim. Phys.*, 9, 1928, p. 113.
(7) Ostacoli, Campi et Saini, *Gazz. Chim. Ital.*, 91, 1961, p. 349.

Laboratoire de Chimie analytique,
Ecole Nationale Supérieure
de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve-d'Ascq,*
Nord.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Propriétés physiques des mélanges eau-carbonate de propylène à 25°C. Milieux riches en carbonate de propylène.* Note (*) de Mme **Jacqueline Courtot-Coupez** et M. **Maurice L'Her**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit les résultats obtenus dans les milieux riches en eau. Le présent travail concerne l'étude des mélanges dont la fraction molaire en carbonate de propylène est supérieure à 0,700, c'est-à-dire la fraction pondérale en solvant organique, W, supérieure à 0,930.

La constante diélectrique ε, la densité d, la viscosité η, l'indice de réfraction n ainsi que l'enthalpie de mélange ΔH_M ont été mesurés à $(25 \pm 0{,}01)$°C (tableaux I et II). Les valeurs obtenues nous ont permis de calculer la réfraction molaire R, la polarisation P, le facteur g de Kirkwood et le volume molaire V_M de chacun de ces mélanges (tableau III). Les volumes molaires partiels des deux constituants ont été obtenus après avoir exprimé les variations de $1/d$ en fonction de la fraction en poids du carbonate de propylène dans les mélanges : $1/d = a_0 + a_1 W$ (facteur de corrélation $> 0{,}999$). Les variations de ΔH_M avec la fraction molaire en carbonate de propylène sont représentées par un polynôme de la forme

$$\Delta H_M = X(1 - X)(A_0 + A_1 X + A_2 X^2 + A_3 X^3).$$

Les enthalpies molaires de dissolution de l'eau et du carbonate de propylène ont été calculées à partir des relations

$$\overline{\Delta H}_E = \Delta H_M - X \frac{d\,\Delta H_M}{dX}, \qquad \overline{\Delta H}_{PC} = \frac{\Delta H_M - (1 - X)\,\overline{\Delta H}_E}{X}.$$

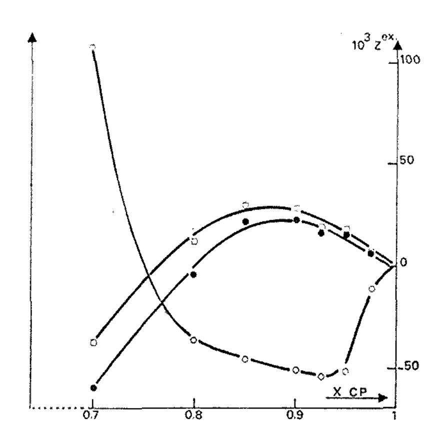
Les variations, en fonction de X, des fonctions d'excès η^{ex}, P^{ex} et V^{ex} sont représentées sur la figure 1.

Les écarts par rapport à l'idéalité sont plus faibles que dans les milieux riches en eau. Les volumes molaires d'excès, peu importants, sont positifs pour $X > 0{,}8$ et deviennent négatifs lorsque X tend vers 0,7. Le volume molaire partiel du carbonate de propylène dans ces mélanges est pratiquement constant et voisin du volume molaire du solvant pur ($V^0_{CP} = 85{,}10$ ml.mole^{-1}); l'écart est maximal pour $X = 0{,}85$:

$$\overline{V}_{CP} - V^0_{CP} = 0{,}06 \text{ ml.mole}^{-1}.$$

Le volume molaire partiel de l'eau en solution dans le carbonate de propylène reste constant pour $0{,}7 < X < 1$; il est légèrement inférieur au volume molaire de l'eau à l'état liquide $\overline{V}_E = V^0_E = -0{,}12$ ml.mole^{-1}. La viscosité d'excès de ces mélanges est également faible. Il n'y a donc pas d'interactions fortes et spécifiques entre les deux composés.

Lorsque la fraction molaire en carbonate de propylène passe de 0,85 à 0,70, ε^{ex}, P^{ex} et V^{ex} varient brutalement, en changeant de signe (*fig.* 1); il y a donc d'importantes modifications du milieu à l'approche de la démixion. Ces mêmes fonctions d'excès présentent un extremum lorsque X est voisin de 0,85, la réfraction molaire d'excès variant alors brusquement. Compte tenu de ces résultats, il semble donc que l'on puisse distinguer



Fonctions d'excès des mélanges eau-carbonate de propylène.
○ viscosité, □ volume molaire, ● polarisation molaire.

deux catégories de mélanges : les milieux proches de la démixion ($0{,}70 < X < 0{,}85$), d'une part, et les mélanges riches en carbonate de propylène ($0{,}85 < X < 1$), d'autre part. D'après des études de résonance magnétique nucléaire et de spectrométrie infrarouge effectuées sur ces différents mélanges [2] ($0{,}73 < X < 1$), l'eau dissoute dans le carbonate de propylène se trouverait sous forme de dimères et de monomères liés au solvant par liaison hydrogène, la formation de composés définis eau-carbonate de propylène n'ayant pas lieu. Dans le cas des mélanges eau-sulfolanne, des résultats analogues ont été obtenus [3]. A l'approche

TABLEAU I

X	Y	ε	ε^{ex}	n	n^{ex} ($\times 10^4$)	η (cP)	η^{ex} ($\times 10^4$)	d_4^{25} (g/cm³)
0,700	0,9166	65,1	—0,7	1,4138	198	2,1360	1169	1,1835
0,800	0,9496	65,0	—0,4	1,4163	136	2,1767	— 368	1,1893
0,850	0,9639	65,0	—0,2	1,4170	99	2,2153	— 457	1,1919
0,900	0,9769	64,9	—0,15	1,4181	66	2,2911	— 505	1,1946
0,925	0,9831	64,9	—0,1	1,4188	52	2,3279	— 540	1,1960
0,950	0,9889	64,8	—0,05	1,4192	34	2,3707	— 516	1,1972
0,975	0,9946	64,7	—0,0	1,4198	18	2,4518	— 108	1,1985
1	1	65,7	–	1,4202	–	2,5029	–	1,1997

de la démixion, les interactions eau-eau doivent augmenter d'intensité provoquant une restructuration de l'eau dissoute.

Le signe négatif de la constante diélectrique d'excès ainsi que la faible valeur du facteur de Kirkwood montrent qu'il y a affaiblissement de la

TABLEAU II

X	0,716	0,807	0,854	0,902	0,926	0,951	0,975
ΔH_M (J/mol)	1324	1118	901	697	544	385	185
$\overline{\Delta H}_{CP}$	362	564	343	123	50	10	—2
$\overline{\Delta H}_E$	3764	3285	4386	5974	6750	7353	7632

structure de l'eau au cours de la dissolution. Ce phénomène endothermique n'étant pas compensé par les interactions eau-carbonate de propylène, les enthalpies de mélange sont positives. Nos résultats conduisent à une enthalpie de dissolution de l'eau dans le carbonate de propylène, à dilution infinie, de 7,8 kJ.mole^{-1} proche de celle déterminée par Y. C. Wu et H. L. Friedman $(\overline{\Delta H}^0_E = 2{,}00$ kcal.mole^{-1}, soit 8,37 kJ.mole$^{-1})$ [4].

TABLEAU II

X	R (cm³)	R^{ex} (× 10⁴)	P (cm³)	P^{ex} (× 10⁴)	g	V_M (ml/mol)	V^{ex} (× 10³)	$\overline{V}_E$	$\overline{V}_{CP}$
0,700	16,2232	285	62,0473	—603	1,3	64,950	—38	17,94	85,09
0,800	18,0052	274	68,4902	— 49	1,2	71,702	11	17,95	85,14
0,850	18,8794	101	71,7098	209	1,2	75,073	30	17,96	85,15
0,900	19,7671	63	74,9044	217	1,2	78,422	28	17,95	85,14
0,925	20,2166	100	76,4952	156	1,2	80,088	18	17,95	85,13
0,950	20,6567	43	78,0922	157	1,2	81,763	18	17,95	85,12
0,975	21,1041	60	79,6792	59	1,2	83,428	7	17,95	85,11
1	21,5439	-	81,2702	-	1,2	85,097	-	17,95	85,10

Par l'intermédiaire de cette grandeur, il est possible de comparer le pouvoir accepteur de proton du carbonate de propylène à celui d'autres solvants [3]; la basicité, faible, est analogue à celles de l'acétonitrile $(\overline{\Delta H}^0_E = 7{,}9$ kJ.mole$^{-1})$ et du sulfolanne $(\overline{\Delta H}^0_E = 6{,}7$ kJ.mole$^{-1})$. L'enthalpie de solvatation de l'eau dans le carbonate de propylène peut être calculée :

$$(\overline{\Delta H}^{solv}_E)_{CP} = \overline{\Delta H}^0_E - \Delta H^{vap}_E, \qquad \text{soit} \quad -35{,}9 \text{ kJ.mole}^{-1}.$$

La comparaison de cette valeur à celle de l'enthalpie de solvatation de l'eau dans le diméthylsulfoxyde :

$$(\overline{\Delta H}^{solv}_E)_{DMSO} = -49{,}08 \text{ kJ.mole}^{-1} \quad (^5)$$

confirme la faiblesse du pouvoir accepteur du carbonate de propylène à l'égard du proton.

L'examen des propriétés physiques des mélanges eau-carbonate de propylène riches en eau conduit à distinguer deux catégories de mélanges selon leur composition. La mesure des coefficients d'activité de transfert de certaines espèces ioniques de l'eau à ces mélanges semble confirmer cette distinction du point de vue de la réactivité.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) J. Courtot-Coupez et M. L'Her, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 103.
(2) D. R. Cogley, M. Falk, J. N. Butler et E. Grunwald, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 855.
(3) R. L. Benoit et G. Choux, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 3215.
(4) Y. C. Wu et H. L. Friedman, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 501.
(5) F. Rallo, F. Rodante et P. Silvestroni, *Thermochimica Acta*, 1, 1970, p. 311.

Laboratoire de Chimie analytique,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le-Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex,*
Finistère.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de la dissociation de l'eau dans le mélange* NaCl-KCl *fondu, au moyen d'une électrode indicatrice d'ions oxyde.* Note (*) de MM. **Richard Combes**, **Jacques Vedel** et **Bernard Trémillon**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit l'étude de la dissociation des anions hydroxyde dissous dans le mélange NaCl-KCl (1-1) fondu, au moyen d'une électrode indicatrice d'ions oxyde. Le principe de cette électrode est celui du potentiel de membrane; cette dernière est, en l'occurrence, constituée d'une solution solide de chaux dans la zircone, sélectivement perméable aux ions O^{2-}. Nous avons étudié expérimentalement la réponse de l'électrode [2], qui s'est avérée conforme à la loi théorique

$$E = E^0 + \frac{2,3\,RT}{2\,F}\,p\,O^{2-},$$

où $p\,O^{2-}$ représente le cologarithme de la fraction molaire des ions oxyde dans le solvant considéré : $p\,O^{2-} = -\log x\,(O^{2-})$.

Nous décrivons ici l'étude, par le même moyen de mesure, de la dissociation de l'eau au sein du même mélange NaCl-KCl fondu. L'équilibre de dissociation est représenté par

$$H_2O + 2\,Cl^- \rightleftharpoons 2\,HCl + O^{2-}$$

et la constante de l'équilibre est exprimée par

$$\beta_2 = \frac{P_{HCl^2}}{P_{H_2O}}\,x\,(O^{2-})$$

en supposant que les activités de l'eau et de l'acide chlorhydrique dissous sont mesurables par les pressions partielles respectives P de ces corps dans l'atmosphère au contact du liquide. (La constante β_2 a été calculée en déterminant le $p\,O^{2-}$ d'équilibre sous des pressions de vapeur d'eau et de HCl imposées). Cette mesure est possible à condition qu'un étalonnage préalable de l'électrode indicatrice construite ait été réalisé.

Cet étalonnage est réalisé au moyen de mélanges tampons H_2O/OH^-, dont nous connaissons les caractéristiques à la suite de la première étude [1] (l'emploi de Na_2O dissous n'est pas recommandé car il provoque des distorsions de mesures préjudiciables à leur fiabilité).

Les pressions ont été imposées par barbotage d'azote préalablement saturé des vapeurs correspondantes par passage dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de titre connu. Les valeurs de ces pressions ont été tirées des *International Critical Tables* (3).

Le tableau I groupe les valeurs de β_2 déterminées à plusieurs températures.

TABLEAU I

Valeurs de la constante de dissociation de l'eau dans NaCl-KCl *fondu*

T (°C)	— log β_2/atm	T (°C)	— log β_2/atm
719.........	15,1 ± 0,1	760.........	12,7 ± 0,1
747.........	13,2 ± 0,2	775.........	12,2 ± 0,2

Les points représentatifs de log β_2 en fonction de l'inverse de la température absolue sont sensiblement alignés sur une droite dont l'équation a été déterminée par la méthode des moindres carrés :

$$\log \beta_2 = 40{,}78 - \frac{55{,}33.10^3}{T}.$$

Cette formule permet de calculer log β_2 à toute température avec une incertitude de 0,2 unité (pour un taux de probabilité de 95 %).

Nous avons comparé ces valeurs à celles calculables à partir des données thermochimiques pour la réaction

$$H_2O + 2\,NaCl \rightleftharpoons 2\,HCl + Na_2O,$$

$$\beta_2^* = \frac{P_{HCl^2}}{P_{H_2O}} \frac{a\,(NaO)}{a\,(NaCl)^2},$$

a (Na_2O) et a (NaCl) représentent respectivement les activités de l'oxyde de sodium et du chlorure de sodium.

Les grandeurs thermodynamiques utilisées pour les calculs sont celles indiquées par Kubaschewski et Evans (4). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

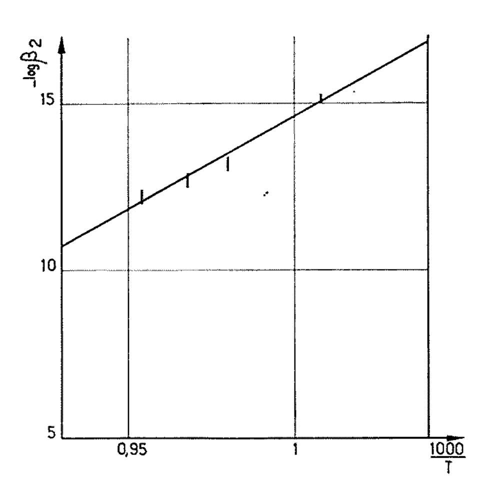
TABLEAU II

Comparaison du logarithme des constantes de dissociation de l'eau dans le mélange NaCl-KCl *fondu avec les valeurs calculées au moyen des données thermochimiques.*

T (K)...............	1000	1020	1050	1080
log β_2^* calculé.............	—18,65	—18,19	—17,52	—16,90
log β_2 expér..............	—14,55	—13,47	—11,92	—10,45

Aux erreurs expérimentales près, les différences observées peuvent être attribuées aux valeurs des coefficients d'activité (des corps dissous par rapport aux corps purs) de NaCl et surtout de Na_2O dans le mélange NaCl-KCl fondu.

La valeur du coefficient d'activité de NaCl dans NaCl-KCl (1-1) fondu ayant été donnée par Topor [5], il devient possible d'en déduire les valeurs



du coefficient d'activité, par rapport à Na_2O pur, de O^{2-} dans NaCl-KCl fondu

$$\log f(O^{2-}) = \log \beta_2^* - \log \beta_2 + 2 \log f(\text{NaCl}).$$

Le tableau III rassemble les valeurs ainsi obtenues.

TABLEAU III

Valeurs du logarithme du coefficient d'activité de O^{2-}, *dans* NaCl-KCl (1-1) *fondu à différentes températures*

T (K)	1000	1020	1050	1080
$\log f_{(Na_2O)}$	—3,86	—4,48	—5,36	—6,21

Nous procédons actuellement à une vérification de ces résultats en comparant les produits de solubilité de l'oxyde de nickel à différentes températures à ceux calculables à partir des données thermodynamiques. Les premières valeurs obtenues semblent en bon accord. Après cette confirmation, notre intention est d'exploiter systématiquement les données thermochimiques et les valeurs de coefficient d'activité obtenues, en

vue d'établir des diagrammes potentiel — $p\,O^{2-}$ représentant les propriétés de divers métaux dans le mélange NaCl-KCl (1-1) fondu, dans le domaine de température compris entre 700 et 800°C environ.

(*) Séance du 3 juillet 1972.
(1) R. Combes, J. Vedel et B. Trémillon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1740.
(2) R. Combes, J. Vedel et B. Trémillon, *Anal. Letters*, 3, 1970, p. 523.
(3) *International Critical Tables : Vapor Pressure, Commercial acids*, p. 301.
(4) O. Kubaschewski et E. Evans, *La thermochimie en métallurgie*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.
(5) D. Topor et L. Topor, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 1464.

Laboratoire de Chimie analytique
et d'Électrochimie,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par diffraction X et analyse thermique du malonate de cuivre tétrahydraté.* Note (*) de MM. **François Charbonnier** et **Yves Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

On prépare un sel nouveau, le malonate de cuivre tétrahydraté, par action de l'acide sur l'hydroxyde. Il cristallise dans le système triclinique (a = 7,630 Å; b = 10,327 Å; c = 5,285 Å; α = 103°14′; β = 99°06′; γ = 108°54′). L'analyse thermogravimétrique montre qu'il ne se forme pas d'hydrate de composition définie au cours de la déshydratation et que le sel n'est pas totalement anhydre au début de la décomposition, elle-même complexe.

La bibliographie fait état du malonate de cuivre trihydraté [(1) à (8)]; son système cristallin est orthorhombique pour certains auteurs [(1), (6)], monoclinique pour d'autres (8). En outre, un sel cristallisé $CuC_3H_2O_4$, 3,75 H_2O a été obtenu par Finkelstein (9).

Dans cette étude on utilise l'acide malonique recristallisé et l'hydroxyde de cuivre préparé par la méthode de Weiser, Milligan et Cook (10), améliorée par J. Gauthier (11). A une solution d'acide (0,25 mole dans 600 cm³ d'eau) énergiquement agitée, à 25°C, on ajoute, *progressivement*, la quantité correspondante d'hydroxyde sec fraîchement préparé. Un sel bleu finement cristallisé précipite bientôt. Au terme de l'addition d'hydroxyde, l'agitation est maintenue pendant 4 h. Après séparation de la phase solide (cristaux S_1), la solution saturée, abandonnée à l'air, laisse déposer de beaux cristaux bleus (cristaux S_2).

L'analyse chimique indique dans les deux cas un *tétrahydrate.*

		Cu %	C %	H %
Calculé		26,73	15,15	4,24
Observé	S_1	26,78	15,66	4,34
	S_2	26,71	15,59	4,17

Étude cristallographique. — Les diagrammes de poudre en chambre de Guinier (radiation Cu K_{α_1}) montrent que les cristaux S_1 et S_2 correspondent à un même composé cristallisé. Les cristaux S_2 en forme de parallélipipèdes tricliniques atteignent 1 mm dans leur plus grande dimension (axe c). On effectue des diagrammes d'oscillation autour de trois directions d'arêtes et des mesures optiques, à l'aide d'un goniomètre à deux cercles, qui permettent de déterminer les angles entre ces directions. On obtient ainsi les six paramètres d'une maille triclinique qui permet d'expliquer toutes les raies du diagramme de Guinier (tableau). Ce diagramme de poudre permet à son tour de préciser les valeurs des six paramètres de maille. On obtient pour la forme quadratique :

$$10^5 \sin^2 \theta = 1150\, h^2 + 646\, k^2 + 2\,264\, l^2 + 466\, kl + 390\, hl + 517\, hk.$$

TABLEAU

Diagramme en chambre de Guinier $2\pi R = 360$ mm. $\lambda(CuK_{\alpha_1}) = 1{,}54051$ Å.

I	$10^5 \sin^2\theta$ obs.	$10^5 \sin^2\theta$ calc.	$h\ k\ l$
m....	647 ± 7	646	0 1 0
tF....	1 142 ± 9	1 150	1 0 0
f^{+}....	1 273 ± 10	1 272	$\bar{1}$ 1 0
F.....	2 268 ± 13	2 264	0 0 1
m^{+}...	2 306 ± 13	2 306	1 1 0
f^{+}....	2 450 ± 13	2 444	0 $\bar{1}$ 1
F^{-}...	2 584 ± 14	2 584	0 2 0
tF....	2 695 ± 14	2 700	$\bar{1}$ 2 0
tF....	3 024 ± 15	3 024	$\bar{1}$ 0 1
m^{-}...	3 382 ± 16	3 376	0 1 1
m ...	3 622 ± 16	3 619	$\bar{1}$ 1 1
tf^{-}...	3 733 ± 17	3 721	1 1 1
m....	3 804 ± 17	3 804	1 0 1
m^{-}...	3 919 ± 17	3 916	0 $\bar{2}$ 1
tf ...	4 194 ± 18	4 213	2 1 0
tF....	4 416 ± 18	4 422	1 $\bar{2}$ 1
m....	4 586 ± 18	4 600	2 0 0
m^{+}...	4 769 ± 19	4 768	1 2 0
f^{+}....	5 103 ± 19	5 116	$\bar{2}$ 2 0
f.....	5 434 ± 20	5 413	$\bar{1}$ 3 0
		5 433	1 1 1
m....	5 513 ± 20	5 506	$\bar{1}$ 2 1
f.....	5 706 ± 20	5 710	1 2 $\bar{1}$
F.....	5 791 ± 20	5 780	0 2 1
		5 814	0 3 0
m^{+}...	6 072 ± 21	6 084	$\bar{2}$ 0 1
f	6 149 ± 21	6 162	2 1 1
f^{+}....	6 261 ± 21	6 281	2 1 0
F.....	6 668 ± 22	6 669	1 $\bar{3}$ 1
		6 680	0 $\bar{3}$ 1
f^{+}....	6 764 ± 22	6 790	2 $\bar{1}$ 1
tf....	7 214 ± 23	7 228	2 $\bar{2}$ 1
m....	7 293 ± 23	7 298	2 1 $\bar{1}$
		7 312	$\bar{2}$ 3 0
f.....	7 521 ± 23	7 532	$\bar{2}$ 2 1
F.....	7 628 ± 23	7 644	2 0 1
m ...	8 347 ± 24	8 354	1 2 1
m ...	8 517 ± 24	8 515	1 3 0
m^{+}...	8 943 ± 25	8 958	2 $\bar{3}$ 1
		8 991	1 3 $\bar{1}$
f^{+}....	9 072 ± 25	9 056	0 0 2
f^{+}....	9 237 ± 25	9 252	2 2 0
f^{+}....	9 416 ± 25	9 418	$\bar{1}$ 4 0
		9 426	1 0 $\bar{2}$
f^{+}....	9 477 ± 26	9 476	0 3 1
tF....	9 789 ± 26	9 776	0 $\bar{2}$ 2
		9 804	2 2 $\bar{1}$
		9 790	2 1 1
m....	10 192 ± 26	10 194	$\bar{2}$ 3 1
tf^{-}...	10 319 ± 27	10 350	3 0 0
		10 336	0 4 0

+ 34 raies indexées jusqu'à $\sin^2\theta = 0{,}204$

Les paramètres de la maille triclinique sont alors :

$$a = 7{,}630 \text{ Å}, \quad \alpha = 103^\circ 14',$$
$$b = 10{,}327 \text{ Å}, \quad \beta = 99^\circ 06',$$
$$c = 5{,}285 \text{ Å}, \quad \gamma = 108^\circ 54'.$$

ÉTUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE. — A notre connaissance, le trihydrate a été peu étudié du point de vue de la stabilité thermique. Ploquin (5) cite un dihydrate et un monohydrate, mais n'indique pas s'il a obtenu ces composés par chauffage du trihydrate; il mentionne l'impossibilité d'obtenir un sel anhydre. Asai, Kishita et Kubo (7) ont obtenu

le sel anhydre par séchage du trihydrate à l'air, à 110°C pendant 12 h, ainsi que le Le Van My, sous vide, à partir d'un hydrate non précisé ([12]).

Pour le tétrahydrate, la perte d'eau correspond, sur le tracé d'A. T. G. (*fig.* 1), à la position AE : on observe, en B et C, deux points d'inflexion ne correspondant pas à la formation d'hydrates définis, puis un palier DE légèrement incliné où le composé obtenu, amorphe aux rayons X, ne semble pas totalement anhydre (perte de poids : 29,5 % en D; 30,1 % en E; perte calculée pour 4 H_2O : 30, 32 %). Au point E commence la décompo-

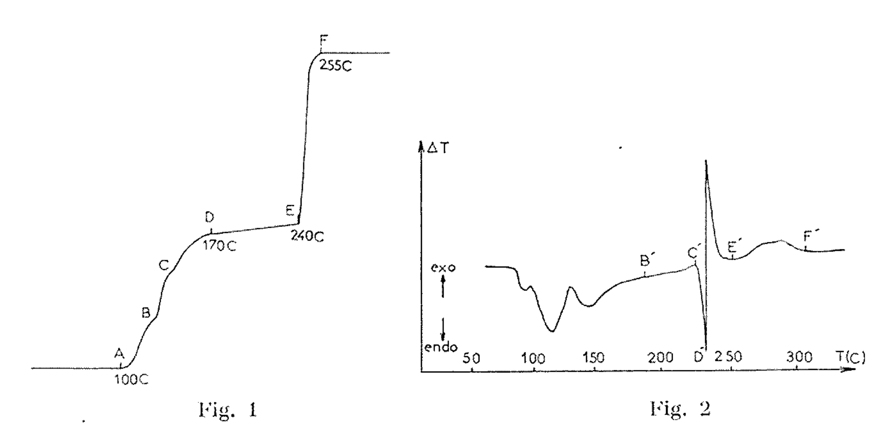


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — V = 5 C/mn, milieu inerte, 200 mg.

Fig. 2. — V = 5 C/mn, milieu inerte, 5 mg.

sition, très brutale. A l'air ou en milieu inerte, l'allure du tracé est la même, mais les résidus sont respectivement CuO et un mélange CuO + Cu_2O + Cu. Sous vide, le palier DE n'apparaît pas et la décomposition succède aussitôt à la perte d'eau, laissant un résidu de cuivre.

Sur le tracé d'analyse thermique différentielle (*fig.* 2), la déshydratation se traduit par deux ou trois pics endothermiques (selon la vitesse de chauffe et la quantité de produit utilisé), tous irréversibles; puis on observe deux pics contigus et effilés, l'un endothermique C′ D′, l'autre exothermique D′ E′, enfin un massif exothermique E′ F′, plus marqué à l'air que sous atmosphère inerte.

Les produits formés en B′, C′, D′, E′ et F′ sont étudiés par diffraction X. En B′ et C′, on obtient un composé amorphe et en D′ un composé inconnu cristallisé, que l'on retrouve en E′ avec du cuivre et de l'oxyde Cu_2O. En F′, le composé inconnu a disparu et comme précédemment, il reste soit CuO (à l'air), soit CuO + Cu_2O + Cu (atmosphère inerte).

Le spectre d'absorption infrarouge du composé cristallisé non identifié présente les bandes du groupement carboxylate. Le pic D′ E′ et le massif E′ F′ traduisent dans tous les cas des phénomènes exothermiques.

Nos travaux en cours doivent permettre de préciser les phénomènes qui apparaissent au cours de la déshydratation et de la décomposition.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) K. HAUSHOFER, *Z. Krystall.*, 6, 1882, p. 124.
(2) H. L. RILEY et N. I. FISCHER, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2009.
(3) C. CONSTABLE, *Chem. Zbl.*, 1927, p. 1409.
(4) D. J. IVES et H. L. RILEY, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2003.
(5) J. PLOQUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 757.
(6) F. M. JAEGER et J. A. VANDIJK, *Pr. Akad. Amsterdam*, 37, 1934, p. 395.
(7) O. ASAI, M. KISHITA et M. KUBO, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 96.
(8) R. RAJAN, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 460.
(9) B. FINKELSTEIN, *Ann. Chem.*, 133, 1865, p. 347.
(10) H. B. WEIBER, W. O. MILLIGAN et E. L. COOK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 503.
(11) J. GAUTHIER, *Thèse*, Paris, 1958.
(12) M. LE VAN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2141.

Laboratoire de Synthèse minérale,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
Université Claude Bernard,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône
et
Laboratoire d'Étude des Matériaux,
I. N. S. A.,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* TeO_3-TeO_2-H_2O. *Synthèse de deux nouvelles phases cristallines* $H_2Te_2O_6$ *et* Te_4O_9. Note (*) de MM. **Jacques Moret** et **Oliver Lindqvist**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux nouvelles phases cristallines de formule $H_2Te_2O_6$ et Te_4O_9 ont été obtenues par synthèse hydrothermique sous forme de monocristaux. Les principales données cristallographiques sont présentées ici. La description détaillée des conditions de synthèse et des structures de ces phases sera publiée ultérieurement.

L'étude quantitative du système TeO_2-TeO_3-H_2O nous a déjà permis d'isoler sous forme de monocristaux la phase Te_2O_5 (groupe d'espace P 2_1, $Z = 2$, $a = 5{,}36_9$ Å, $b = 4{,}69_6$ Å, $c = 7{,}95_5$ Å, $\beta = 104{,}8_3$) et de procéder à une étude structurale détaillée ([1]). En faisant varier les concentrations respectives de Te $(OH)_6$, TeO_2 et H_2O d'un mélange réactionnel enfermé dans un tube en or scellé et soumis à un traitement thermique sous pression, on a pu isoler deux nouveaux composés sous forme de monocristaux : $H_2Te_2O_6$ et Te_4O_9.

1. $H_2Te_2O_6$. — Les monocristaux obtenus par synthèse hydrothermique ont la forme de petits bâtonnets rectangulaires et il est possible d'isoler l'un d'eux pour procéder à l'étude sur chambre de Weissenberg. L'examen des clichés de diffraction conduit à attribuer à $H_2Te_2O_6$ une maille orthorhombique dont les paramètres, après affinement sur poudre, sont les suivants ($\pm$ 0,005) :

$$a = 12{,}06_7 \text{ Å}; \qquad b = 8{,}03_7 \text{ Å}; \qquad c = 4{,}73_5 \text{ Å}.$$

Le tableau I donne les distances interréticulaires expérimentales et calculées avec les indexations des plans correspondant et leurs intensités relatives.

L'étude des taches observées sur les photos de Weissenberg conduit aux groupes d'espace P $na\,2_1$ ou P nma. La densité mesurée au pycnomètre, voisine de 5,1 g/cm^3 conduit à un nombre de motifs par maille Z = 4.

Le spectre infrarouge de $H_2Te_2O_6$ comporte une bande d'absorption vers 3140 cm^{-1}. Par deutériation du produit obtenu par réaction hydrothermique, cette bande se déplace vers 2 340 cm^{-1}. On met ainsi en évidence la présence qualitative du groupement OH dans la molécule. La courbe d'analyse thermique différentielle effectuée à 400°C/h à l'air, présente deux pics endothermiques nettement séparés. Le premier situé vers 420°C correspond à un départ d'eau, le second situé vers 570°C correspond à un départ d'oxygène. Le composé final porté à 650°C est du TeO_2 pur. Un bilan

pondéral des décompositions thermiques effectuées à 440 et 600°C, associé aux résultats de l'analyse radiocristallographique permet d'attribuer au composé la formule $H_2Te_2O_6$.

TABLEAU I

$H_2Te_2O_6$

d_{mes}	d_{calc}	h k l	I_r	d_{mes}	d_{calc}	h k l	I_r
6,691....	6,689	1 1 0	f	2,0394...	2,0398	0 2 2	f
6,029....	6,033	2 0 0	TF	2,0178...	2,0172	3 3 1	f
4,817....	4,825	2 1 0	f	2,0110...	{ 2,0111 2,0092 }	{ 6 0 0 0 4 0 }	M
4,073....	4,079	0 1 1	M	1,9770...	1,9775	3 1 2	f
4,015....	4,018	0 2 0	f	1,9512...	1,9510	6 1 0	f
3,8634...	3,8647	1 1 1	M	1,9340...	1,9323	2 2 2	f
3,8141...	3,8126	1 2 0	M	1,9079...	1,9063	2 4 0	f
3,7200...	3,7249	2 0 1	M	1,8630...	1,8624	4 0 2	f
3,5984...	3,5970	3 1 0	F	1,8510...	1,8511	6 0 1	M
3,3756...	3,3795	2 1 1	M	1,8294...	1,8282	1 4 1	f
3,0153...	3,0167	4 0 0	f	1,8198...	1,8192	3 2 2	f
2,9683...	2,9696	1 2 1	M	1,8157...	1,8143	4 1 2	f
2,8642...	2,8642	3 1 1	F	1,8030...	1,8038	6 1 1	f
2,8429...	2,8428	3 2 0	M	1,7931...	1,7931	5 3 0	f
2,8219...	2,8243	4 1 0	M	1,7684...	1,7684	2 4 1	M
2,7313...	2,7318	2 2 1	M	1,7558...	1,7551	1 3 2	f
2,6136...	2,6153	1 3 0	M	1,7024...	1,7019	2 3 2	f
2,5459...	2,5442	4 0 1	f	1,6896...	1,6897	4 2 2	f
2,4389...	2,4373	3 2 1	f	1,6856...	1,6855	7 1 0	f
2,4149...	2,4125	4 2 0	f	1,6782...	1,6768	5 3 1	f
2,3706...	2,3675	0 0 2	f	1,6542...	1,6539	5 1 2	f
2,3316...	2,3316	0 3 1	f	1,6231...	1,6231	3 3 2	f
2,3109...	2,3114	5 1 0	f	1,6085...	1,6084	6 3 0	f
2,2045...	2,2039	2 0 2	f	1,5872...	1,5879	7 1 1	f
2,1740...	2,1749	2 3 1	f	1,5768...	1,5768	4 4 1	f
2,1493...	2,1496	4 2 1	f	1,5589...	1,5579	5 2 2	f
2,1252...	2,1254	2 1 2	f	1,5546...	1,5532	2 5 0	f
2,0768...	2,0771	5 1 1	f				
2,0695...	2,0689	5 2 0	f				

L'étude structurale détaillée effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique a permis de définir le groupe d'espace P *na* 2_1 et de préciser la position des atomes dans la maille (tableau I').

2. *Te_4O_9*. — Les monocristaux obtenus par synthèse hydrothermique ont une forme géométrique rhomboédrique et présentent une troncature perpendiculaire à l'axe A_3. Une étude sur chambre de Weissenberg d'un monocristal conduit à considérer une maille rhomboédrique dont les paramètres exprimés en système hexagonal, sont après affinement sur poudre ($\pm$ 0,005 Å); $c = 14{,}48_6$ Å; $a = 9{,}32_0$ Å.

TABLEAU I'

Position des atomes indépendants dans la maille de $H_2Te_2O_6$
Groupe d'espace P *na* 2_1.
2 480 données relevées au diffractomètre ont permis d'obtenir
un coefficient de reliabilité R de 3,6 %

Atomes	X	Y	Z
Te (VI)	0,109	0,033	1,000
Te (IV)	0,441	0,141	0,863
O_1	0,231	0,004	0,742
O_2	0,451	0,048	0,506
O_3	0,853	0,162	0,694
O_4	0,983	0,090	0,247
O_5	0,078	0,233	0,803
O_6	0,205	0,166	0,229

Le tableau II donne les distances interréticulaires expérimentales et calculées avec les indexations des plans correspondant et leurs intensités relatives.

TABLEAU II

Te_4O_9

d_{mes}	d_{calc}	h k l	I_r	d_{mes}	d_{calc}	h k l	I_r
4,828	4,828	0 0 3	TF	2,1444	2,1437	1 1 6	F
3,8868	3,8876	2 0 1	f	2,0979	2,0984	2 2 3	f
3,5254	3,5254	2 0 2	F	1,9976	1,9985	4 0 1	f
3,3531	3,3532	1 1 3	TF	1,8370	1,8367	3 2 1	f
2,9857	2,9852	2 1 1	f	1,7931	1,7940	3 2 2	f
2,8115	2,8115	2 1 2	f	1,7672	1,7668	1 0 8	M
2,7248	2,7269	1 0 5	M	1,7113	1,7126	2 1 7	f
2,6882	2,6904	3 0 0	M	1,6759	1,6766	2 2 6	f
2,4149	2,4144	0 0 6	F	1,6542	1,6546	4 1 3	f
2,3880	2,3502	3 0 3	f	1,5570	1,5571	2 1 8	f
2,3304	2,3300	2 2 0	f	1,5216	1,5214	1 1 9	F
2,2107	2,2123	3 1 1	f	1,2071	1,2072	0 0 12	M

L'examen des photos de Weissenberg conduit à considérer les groupes d'espace P 3_1 et P 3_2. La mesure de la densité effectuée sur 0,6 g de produit fournit une valeur voisine de 5,9 g/cm³. Le nombre de motifs par maille en système hexagonal est alors de Z = 6.

L'étude par ATD effectuée à 400°C/h à l'air montre un seul pic endothermique situé vers 600°C correspondant à un départ d'oxygène. Le composé final porté à 650°C est du TeO_2 pur. Un bilan pondéral de la

décomposition thermique associé aux résultats de l'analyse radiocristallographique conduit à attribuer au composé la formule Te_4O_9.

L'étude structurale détaillée de ces nouvelles phases cristallines et leurs relations avec d'autres phases déjà bien connues du tellure seront publiées incessamment.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) *Acta Chemica Scandinavica*, janvier 1972 (sous presse).

J. M. :
Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. 314 :
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier,*
Hérault;

O. L. :
Department of Inorganic Chemistry,
Chalmers Institute of Technology
and the University
of Göteborg P. O. Box,
S-402 20 *Göteborg* 5,
Sweden.

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'une phase orthorhombique pour le minium* Pb_3O_4 *à basse température.* Note (*) de MM. **Pierre Garnier, Gilbert Calvarin** et **Dominique Weigel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une phase orthorhombique pour Pb_3O_4 a été mise en évidence par radiocristallographie au-dessous de 163 K. La transition correspondant au passage de la maille quadratique à la maille orthorhombique serait du second ordre.

Nous avons récemment déterminé [1] les tenseurs de dilatation thermique des oxydes de plomb entre 100 et 295 K. Lors de ce travail, les diagrammes de diffraction des rayons X, par Pb_3O_4, réalisés à une température inférieure à 163 K, ont montré une modification de la structure de cet oxyde.

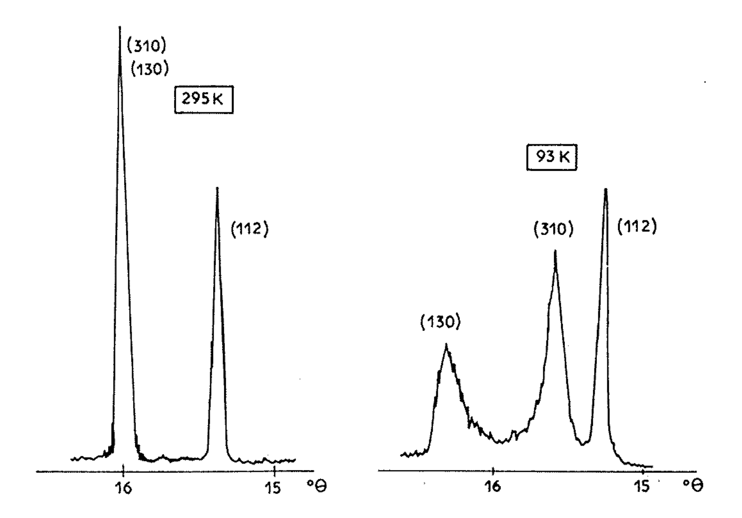


Fig. 1. — Pb_3O_4 : Pics de diffraction des raies (112), (310) et (130) à 295 et 93 K.

L'examen des diagrammes montre qu'à partir de 163 K les pics de diffraction du type *hkl*, avec $h \neq k$, s'élargissent progressivement quand la température diminue. Vers 140 K nous observons le dédoublement de ces pics, dédoublement qui s'accentue quand on abaisse la température (cf. *fig.* 1 et 2). La somme des intensités des deux nouveaux pics est sensiblement égale à l'intensité du pic qui les a engendrés.

Quant aux pics *hhl*, leur largeur à mi-hauteur et leur intensité ne sont pas modifiées au cours de l'abaissement de température.

On remarque que les pics dédoublés ont toujours une largeur à mi-hauteur supérieure à celle des pics non dédoublés.

Notons également que pour une température donnée, il n'y a aucune évolution notable des diagrammes dans le temps, et que le changement de phase, observé pour divers échantillons, est parfaitement réversible.

L'étude, à partir des diagrammes, de l'élargissement à mi-hauteur d'un pic non dédoublé, puis de l'écartement des deux pics dédoublés montre

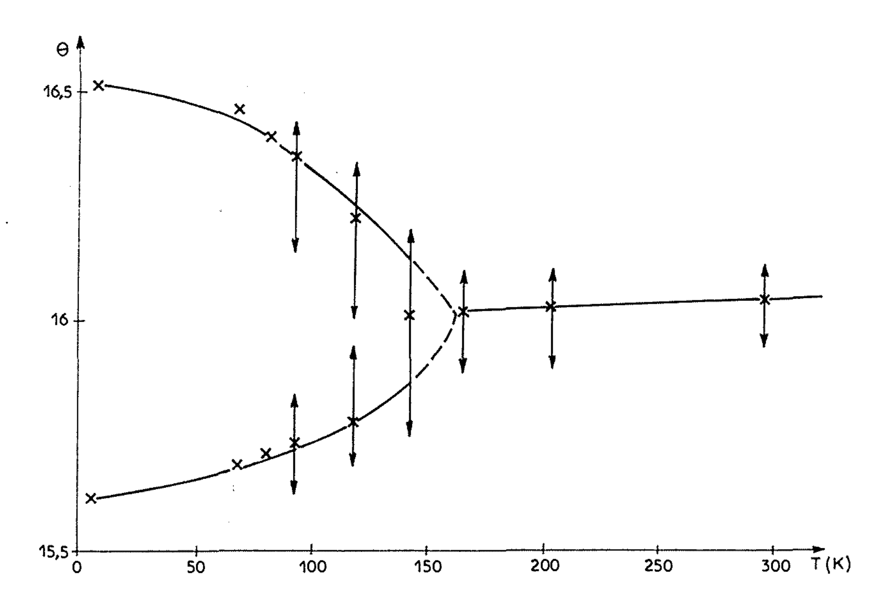


Fig. 2. — Angles de diffraction des raies (310) et (130) de Pb_3O_4 en fonction de la température et largeur à mi-hauteur (↕) (Radiation CuK_α).

qu'ils sont proportionnels à $(h^2 - k^2)$ et inversement proportionnels à l. Ce résultat pouve que Pb_3O_4 est orthorhombique aux températures inférieures à 163 K.

En effet, si l'on prend pour les paramètres a et b les valeurs a_0 et $a_0 + \varepsilon$, l'écart angulaire $\Delta\theta$ des pics *hkl* et *khl* peut se mettre sous la forme

$$\Delta\theta = \frac{(h^2 - k^2)}{a_0^3}\,\frac{\varepsilon\lambda^2}{2\sin 2\theta},$$

où λ est la longueur d'onde utilisée.

Les diagrammes réalisés entre 93 et 295 K, l'ont été au moyen d'une chambre cryostatée construite au laboratoire ([2]) et utilisant l'azote liquide comme réfrigérant; ceux enregistrés entre 5 et 81 K ont été réalisés à partir d'un cryostat à hélium liquide, au service de Chimie minérale (M. Fruchart) du C. E. C. M. du C. N. R. S. à Vitry-sur-Seine. A 93, 203

et 295 K les distances réticulaires expérimentales ont été corrigées par étalonnage du goniomètre [2]. Nous avons à partir de ces distances réticulaires déterminé et affiné les paramètres de la maille par la méthode des moindres carrés [3]. Les résultats sont consignés dans le tableau.

TABLEAU

Pb_3O_4 : *Paramètres affinés*

Température (K)	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)
295 ± 1...........	8,811 ± 0,005	= *a*	6,563 ± 0,005
203 ± 2...........	8,797 ± 0,005	= *a*	6,554 ± 0,005
118 ± 3...........	8,96 ± 0,02	8,66 ± 0,02	6,55 ± 0,02
93 ± 1...........	9,003 ± 0,005	8,569 ± 0,005	7,547 ± 0,005
81 ± 3...........	9,02 ± 0,02	8,56 ± 0,02	6,55 ± 0,02
67 ± 3...........	9,045 ± 0,02	8,55 ± 0,02	6,55 ± 0,02
5..............	9,09 ± 0,02	8,51 ± 0,02	6,55 ± 0,02

Ces résultats montrent que la maille de Pb_3O_4 passe d'une symétrie quadratique à une symétrie orthorhombique vers 163 K. La transition de phase correspondante serait du second ordre, les deux phases coïncidant au point de transition (cf. *fig.* 2). Des mesures thermodynamiques (chaleur spécifique et analyse thermique différentielle) et cristallographiques, sont en cours de réalisation pour confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 26 juin 1972.
(¹) P. Garnier, G. Calvarin et D. Weigel, *J. Chim. Phys.*, 1972 (à paraître).
(²) G. Calvarin et D. Weigel, *J. Chim. Phys.*, 3, 1972, p. 480.
(³) J. Bouvaist et D. Weigel, *Acta Cryst.*, A, 26, 1972, p. 501.

Laboratoire de Chimie physique du Solide,
C. S. P. Université de Paris XIII et École Centrale,
92290 Chatenay-Malabry, Hauts-de-Seine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du polymorphisme du formiate de calcium à l'aide des techniques d'analyse thermique différentielle et de dilatométrie.* Note (*) de MM. **Bernard Claudel**, **Claude Comel**, **Bernard Mentzen** et **Michel Murat**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les domaines de stabilité des quatre formes polymorphiques du formiate de calcium « anhydre » sont précisés à l'aide des techniques d'analyse thermique différentielle et de dilatométrie. Le rôle joué par l'eau dans certaines de ces transformations est mis en évidence.

Introduction. — Dans les conditions normales de température et de pression, le formiate de calcium $Ca(HCOO)_2$ existe sous deux formes polymorphiques distinctes α et β de réseaux cristallins connus [(1), (2)].

Nous avons montré récemment, par radiocristallographie (3) et par spectroscopie infrarouge grâce à une méthode décrite par l'un d'entre nous (4), qu'à une température supérieure à 180°C et sous la pression atmosphérique les deux formes α et β se transforment en une nouvelle variété γ, laquelle donne naissance au-delà de 230°C à une quatrième modification du formiate de calcium : δ-$Ca(HCOO)_2$. Les transformations entre les phases β, γ et δ sont réversibles.

La variété β laissée à l'air, à la température ambiante, se transforme totalement en deux mois environ en variété α. Nous avons établi que cette transformation nécessite la présence de vapeur d'eau (5).

Les réseaux cristallins des formes γ et δ ont été récemment déterminés et feront l'objet d'une publication ultérieure (6). Les masses volumiques des quatre variétés et les dilatations volumiques correspondant aux différents changements de phases ont pu ainsi être calculées.

Nous avons trouvé :

$$\rho_\alpha = 2,015\ \mathrm{g/cm^3}, \quad \rho_\beta = 1,991\ \mathrm{g/cm^3}, \quad \rho_\gamma = 1,899\ \mathrm{g/cm^3}, \quad \rho_\delta = 1,874\ \mathrm{g/cm^3};$$

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\alpha\to\gamma} = 6,07\ \%, \quad \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\beta\to\gamma} = 4,80\ \%, \quad \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\gamma\to\delta} = 1,41\ \%.$$

L'analyse dilatométrique est tout indiquée pour la mesure directe de ces variations de dimensions. Les températures de transition qu'elle détecte sont alors utilement recoupées, dans des conditions expérimentales similaires, par la technique d'analyse thermique différentielle.

Nous avons utilisé un dilatomètre Chévenard (modèle 50, construit par « Adamel ») et un analyseur thermique différentiel à thermocouples creux (modèle M_5, construit par le « Bureau de Liaison »). Quelle qu'ait été la technique employée, le chauffage a été programmé en montée linéaire de température à raison de 300°C/h, mais le refroidissement n'a pas été contrôlé.

Les échantillons pulvérulents de formiate de calcium α et β utilisés ont été observés au microscope électronique et les dimensions de leurs grains ont été estimées à environ 100 μ.

Une étude dilatométrique préliminaire de la variété α nous a montré que les éprouvettes de solide comprimé sous 1540 bars manifestaient dès 180°C une dilatation si importante que leur cohésion en était détruite (*fig.* 1 A). Il nous a donc fallu, afin de pouvoir comparer les résultats concernant les deux formes polymorphiques, disperser toutes les poudres dans des matrices inertes (magnésie, alumine, kaolin). Cependant, les

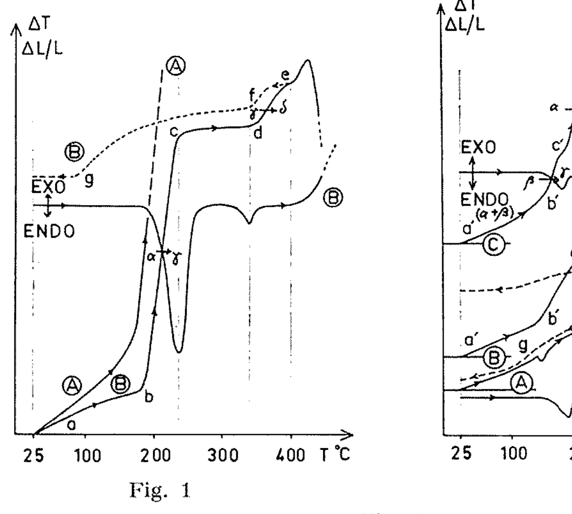


Fig. 1

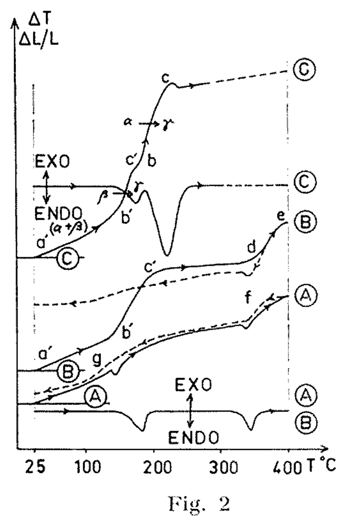


Fig. 2

Fig. 1

A : Courbe dilatométrique du formiate α pur.

B : Courbes d'analyses dilatométrique et thermique différentielle obtenues au cours du premier cycle thermique avec une éprouvette de kaolin contenant 40 % de formiate.

Fig. 2. — Courbes d'analyses dilatométrique et thermique différentielle :

A : Cycles thermiques faisant suite à celui de la figure 1 B.

B : Après broyage, puis recompression de l'éprouvette ayant conduit aux courbes A.

C : Après exposition de l'éprouvette précédente pendant quelques jours à l'atmosphère du laboratoire.

analyses thermiques ont été réalisées avec des produits purs afin de mettre nettement en évidence les pics correspondant aux transitions.

Résultats expérimentaux. — 1. La décomposition thermique du formiate de calcium n'est décelable qu'au-delà de 400°C, comme on peut le constater sur la figure 1 B.

2. Au premier chauffage, le formiate α manifeste deux variations brutales de dilatation *bc* et *de* situées respectivement vers 180-220°C et entre 340 et 400°C (*fig.* 1 B). Pendant le refroidissement, on trouve des anomalies de dilatation aux points *f* à 340°C et *g* vers 100°C (*fig.* 1 B). Lors des cycles ultérieurs, on constate que, l'échantillon ayant atteint une certaine stabilité

texturale, ces anomalies se reproduisent, la seconde présentant pendant le refroidissement une hystérèse importante par rapport à sa position au cours de la montée (*fig.* 2 A).

Lorsque, immédiatement après le premier cycle, on effectue un broyage puis que l'on comprime à nouveau la poudre afin de restituer à l'éprouvette sa cohésion et ses dimensions initiales ($65 \times 5 \times 4{,}5$ mm³), on observe (*fig.* 2 B) lors d'un nouveau chauffage, un saut de dilatation $b'c'$ (155-160°C) assez marqué (mais dont la valeur est le dixième de celle de bc), qui débute plus tôt que bc (180-200°C) et qui est assez étalé en température. Pendant le refroidissement et au cours d'autres cycles, on obtient des courbes dilatométriques analogues à celles de la figure 2 A. La différence entre la dilatation correspondant au saut $b'c'$ et celle correspondant à l'anomalie au point g traduit un effet de matrice important.

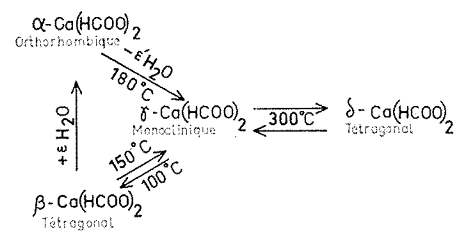


Fig. 3. — Représentation schématique des transformations polymorphiques du formiate de calcium.

3. Le comportement de la variété β est semblable à celui observé avec les produits des traitements thermiques issus de α. Cependant, si on effectue l'essai dilatométrique après quelques jours de conservation dans les conditions du laboratoire, c'est-à-dire en présence de vapeur d'eau, on observe alors un dédoublement de la dilatation $b'c'$ qui révèle la transformation partielle de la variété β en α (fig. 2 C).

4. La valeur de la dilatation bc varie selon la nature de la matrice utilisée (elle est par exemple un peu moins intense avec l'alumine qu'avec le kaolin dont la granulométrie est moins fine) et la teneur en formiate incorporé.

L'évaluation de $\Delta L/L$ correspondant à la transformation $\alpha \to \gamma$ peut se faire par extrapolation, à 100 % de formiate, des courbes $\Delta L/L = f(C)$, où C est la teneur en poids de formiate et $\Delta L/L$ le relèvement des courbes dilatométriques entre 180 et 260°C.

On trouve

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{\alpha \to \gamma} = 7 \pm 1\ \%.$$

Dans l'hypothèse d'une dilatation isotrope, la variation de volume correspondante serait de l'ordre de 20 %.

On peut estimer de même à 4,6 % et 1,5 % les variations volumiques associées respectivement aux transformations $\beta \to \gamma$ et $\gamma \to \delta$.

INTERPRÉTATION. — Ces résultats confirment l'existence, sous la pression atmosphérique, des quatre variétés α, β, γ et δ du formiate de calcium dans le domaine de températures compris entre 20 et 400°C.

Ils nous permettent en outre de donner un schéma de leurs transformations mutuelles précisées par les températures de transition déterminées au cours des expériences (*fig.* 3).

Par ailleurs, ils fournissent des valeurs expérimentales des variations de volume associées aux transformations $\beta \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \delta$ qui sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir des données radiocristallographiques.

En revanche, en ce qui concerne la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, ils révèlent un écart surprenant entre la valeur expérimentale et la valeur calculée de la dilatation volumique. L'explication pourrait en être la suivante : le formiate de calcium α-Ca $(HCOO)_2$ peut contenir jusqu'à 1 % de son poids en eau; en se vaporisant à la température de la transformation de α en γ sous la pression atmosphérique, cette eau tend à occuper un volume plusieurs fois supérieur à celui de l'éprouvette : cette vaporisation désorganise l'empilement des grains de formiate et provoque la dilatation observée apparemment anormale.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) *Structure Reports*, 11, 1948, p. 556.
(2) C. J. H. SCHUTTE et K. BUIJS, *Spectrochimica Acta*, 20, 1964, p. 187.
(3) B. MENTZEN, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 94, 1971, p. 138.
(4) B. MENTZEN, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 20.
(5) B. CLAUDEL, B. F. MENTZEN, C. COMEL et J. VERON, *Third International Conference on thermal Analysis*, Davos (Suisse), 1971.
(6) C. COMEL et B. F. MENTZEN (publication à paraître).
(7) B. MENTZEN, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 713.

Laboratoire de Cinétique chimique,
Institut National
des Sciences appliquées de Lyon,
20, *avenue Albert Einstein,*
69621 *Villeurbanne,*
Rhône;

et

Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie chimique de l'U.E.R. de Chimie,
Université Claude Bernard,
B. P. n° 6010,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvel alcaloïde du* Catharanthus ovalis *Markg.* (*Apocynacées*). Note (*) de Mme **Nicole Langlois** et M. **Pierre Potier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'étude des constituants alcaloïdiques du *C. ovalis* Markg. [(1), (2)] a été poursuivie et a conduit à l'isolement et à la caractérisation d'un nouveau composé pour lequel la structure **1** est proposée.

Cet alcaloïde, F_{inst} 133-134°, $[\alpha_D]$ — 73° (C = 0,7; $CHCl_3$), présente la même coloration rouge au réactif cérique (3) que la cathovaline **2** [(1), (4)] et ses caractéristiques spectrales montrent qu'il s'agit d'un composé très voisin.

1 R = H

3 R = Ac

2

4

Le spectre ultraviolet (éthanol, λ_{max} 212 nm, ε 20100; 258 nm, ε 9 800 et 311 nm, ε 3 300) est caractéristique d'un chromophore dihydroindole.

En spectrométrie de masse, la différence de 16 unités de masse entre les ions moléculaires de **1** (M^+ 442) $C_{24}H_{30}O_6N_2$ et **2** (M^+ 426) $C_{24}H_{30}O_5N_2$ suggère la présence d'un groupe hydroxyle dans l'alcaloïde **1**. En plus du pic de base à *m/e* 283 (*a*) on observe pour **1** les mêmes fragmentations que pour la cathovaline **2**.

La présence des pics à *m/e* 158 (*b*) et *m/e* 298 (*c*) permet d'assigner au groupe hydroxyle présumé les positions 3, 14, 18, 19 ou 21.

(*a*)	(*b*)	(*c*)
1 (R = OH) → m/e 283	1 → m/e 158	1 → m/e 298
2 (R = H) → m/e 267	2 → m/e 158	2 → m/e 282
3 (R = OAc) → m/e 325	3 → m/e 158	3 → m/e 340

L'examen du spectre de RMN permet d'exclure l'hypothèse d'une substitution de la chaîne éthyle et confirme la présence des différents groupements fonctionnels et la nature secondaire de l'hydroxyle ($CDCl_3$; $\delta = 0$, TMS) :

0,76 (3 H; *t*, J = 7,5 Hz) $C_{19}-C\underline{H}_3$; 1,96 (3 H, *s*) $C_{17}-OCOC\underline{H}_3$;
2,82 (3 H, *s*) $N_a-C\underline{H}_3$; 3,78 (3 H, *s*) $C_{16}-CO_2C\underline{H}_3$;
4,04 (1 H, *d*, J = 3,8 Hz) $C_{15}-\underline{H}$; 4,21 (1 H, *m*) $C_{14}-\underline{H}$;
5,32 (1 H, *s*) $C_{17}-\underline{H}$; 6,4 à $7,2.10^{-6}$ (4 H) protons aromatiques.

Le déplacement chimique ($4,21.10^{-6}$) observé pour le proton $\underline{H}-C-OD$ constitue un argument en faveur de la position en C_{14} de l'hydroxyle.

L'alcaloïde **1** est facilement acétylé par l'anhydride acétique et la pyridine pour donner le composé **3** (M^+ 484; RMN δ OAc : deux singulets de trois protons à 1,94 et $2,08.10^{-6}$), ce qui corrobore les résultats précédents. La multiplicité du nouveau signal $\underline{H}-C-OAc$ (multiplet à $5,32.10^{-6}$) et du signal $\underline{H}-C-O-C$ (doublet, J = 3,5 Hz à $3,97.10^{-6}$) ainsi que les expériences de découplage effectuées sur le diacétate **3** ([5]) apportent la preuve de la position 14 du groupement acétoxyle formé : l'irradiation du multiplet à $5,32.10^{-6}$ transforme le doublet à $3,97.10^{-6}$, attribué à $C_{15}-\underline{H}$, en un singulet [et entraîne la simplification de signaux complexes vers $2,9.10^{-6}$ $\left(N_b-C_{(3)}\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\right)$]. La valeur de la constante de couplage : $J_{14,15}$ (3,5 Hz) observée ne permet pas de déduire la configuration relative des carbones 14 et 15.

Une corrélation chimique entre l'alcaloïde **1** et un composé de configuration connue est actuellement à l'étude. Cependant, il paraît déjà probable, pour des raisons biogénétiques que l'alcaloïde **1** et la vindorosine **4** ont même configuration ([6]).

(*) Séance du 3 juillet 1972.

([1]) N. Langlois et P. Potier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 994.
([2]) N. Langlois et P. Potier, *Phytochemistry* (sous presse).
([3]) N. R. Farnsworth, R. N. Blomster, D. Damratoski, W. A. Meer et L. V. Cammarato, *Lloydia*, 27, 1964, p. 302.
([4]) G. H. Aynilian, B. Robinson et N. R. Farnsworth, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 391.
([5]) Cette expérience de découplage a été réalisée par D. Guénard.
([6]) B. K. Moza et J. Trojanek, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 28, 1963, p. 1427.

Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., 91190 Gif-sur-Yvette, Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques CXLVII* [1]. *Nouvelle voie d'accès aux Δ^1-pyrrolines du groupe du* N-*déméthyl-conanène*-18 (N), 20 R *et* 20 S. Note (*) de MM. **Claude Monneret**, **Jacques Einhorn**, **Patrick Choay** et **Qui Khuong-Huu**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'isolement de l'intermédiaire iodo-18 hydroxy-20 β au cours de la fonctionnalisation du méthyle 18 des hydroxy-20 β stéroïdes, par la méthode au tétracétate de plomb/iode permet d'accéder facilement aux acétals 18 → 20. L'oximation de ceux-ci conduit aux oximo-20 hydroxy-18 stéroïdes qui sont réduits en amino-20 α et amino-20 β stéroïdes. L'oxydation de la fonction alcool primaire en aldéhyde aboutit aux Δ^1-pyrrolines du groupe du N-déméthyl conanène-18 (N), 20 R et 20 S.

La synthèse de l'holantogénine **1**, génine des nouveaux amino-glycostéroïdes, les holantosines [2], a été réalisée par introduction d'une fonction alcool en position 14 β sur l'acétoxy-3 β hydroxy-18 prégnane-5 α one-20 (hémiacétal-18 → 20) **5** [[3], [4]]. L'isolement au cours du traitement de l'acétoxy-3 β hydroxy-20 β prégnane-5 α, **2**, par la méthode au tétracétate de plomb/iode de Wettstein et coll. [5], de l'acétoxy-3 β iodo-18 hydroxy-20 β prégnane-5 α, **3**, $C_{23}H_{37}O_3I$, F 122-123° (acétone), $[\alpha]_D$ — 15°; spectre infrarouge : 3 480, 1715, 1250 et 1020 cm^{-1}; RMN : *s*, 0,82 (CH_3-19); *d*, 1,13, J = 6 Hz, (CH_3-21); *s*, 2,00 (—$COCH_3$); AB, 3,10 et 3,37, J = 11 Hz (CH_2-18); spectre de masse : ions à *m/e* 470 (M-18), 361 (M-I), 346 (M-I-15), améliore considérablement le rendement en hémiacétal-18 → 20, **5** [6].

L'iodo-alcool **3**, oxydé par le réactif sulfochromique, donne quantitativement l'iodocétone **4**, $C_{23}H_{35}O_3I$, F 109-110° (hexane), $[\alpha]_D$ + 68°; spectre infrarouge : 1735, 1710, 1235, 1085 cm^{-1}; RMN : *s*, 0,82 (CH_3-19); *s*, 2,00 (—$COCH_3$); *s*, 2,25 (CH_3-21); *s*, 3,20 (CH_2-18); spectre de masse : ions à *m/e* 359 et 358 (M-I et M-IH).

Le traitement, à l'ébullition dans le méthanol, de l'iodo-cétone **4**, par l'acétate d'argent conduit à l'acétal **6**, $C_{24}H_{38}O_4$, F 172° (acétone), $[\alpha]_D$ + 59°; RMN : *s*, 0,76 (CH_3-19); *s*, 1,33 (CH_3-21); AB, 3,40 et 3,67 J = 9 Hz (CH_2-18).

L'isolement d'alcaloïdes stéroïdiques appartenant au groupe de la conkurchine **7** [7], nous a conduits à étudier les méthodes de synthèse des N-déméthyl (5 α) conanène-18 (N), 20 R et 20 S, **9** et **10**, ainsi que la conessidine **8**, à partir de lactones 18 → 20 stéroïdiques [8]. La nouvelle et efficace méthode de préparation des acétals méthyliques du type **6** diminue le nombre des étapes de la préparation de ces Δ^1-pyrrolines stéroïdiques. On sait que les acétals et hémiacétals cycliques conduisent aux oximo-alcools par traitement par l'hydroxylamine, en milieu acide [9].

Effectivement, l'acétal **6**, traité à l'ébullition à reflux dans une solution méthanolique d'acétate d'hydroxylamine donne quantitativement l'alcool-

oxime **12**, $C_{23}H_{37}O_4N$, F 239-240°, $[\alpha]_D$ + 43°; RMN : *s*, 0,84 (CH_3-19); *s*, 1,87 (CH_3-21); *s*, 2,00 (—$COCH_3$). On remarquera que l'ouverture de l'hémiacétal **5**, par l'anhydride acétique/pyridine [(3), (4), (5)] ne conduit à l'ester-cétone **11** qu'avec un rendement de 50 %.

L'hydrogénation catalytique de l'alcool-oxime **12** (Pt Adams, AcOH) donne le mélange des alcool-amines **13** et **14** qui sont séparées par chromatographie sur gel de silice : l'acétoxy-3 β hydroxy-18 amino-20 α prégnane-5 α, **14**, RMN : *s*, 3,45 (CH_2-18), est élué avant l'épimère amino-20 β, **13**, RMN : AB, 3,40 et 3,65, J = 11 Hz (CH_2-18). Les deux alcool-amines, oxydées par l'anhydride chromique/acide acétique (10), conduisent, par l'intermédiaire des aldéhyde-amines, aux Δ^1-pyrrolines **15** et **16** :

HO — 1 — OH; 2 , R1=OAc , R2=H; 3 , R1=OAc , R2=I; 17 , R1=R2=H; 18 , R1=H , R2=I; 5 , R1=OAc , R2=H; 6 , R1=OAc , R2=CH3; 20 , R1=H , R2=CH3; 4 , R=OAc; 19 , R=H; 7 , R=H; 8 , R=CH3

L'alcool-amine **13** donne l'acétoxy-3 β N-déméthyl (5 α) conanène-18 (N), 20 R, **15**, $C_{23}H_{35}O_2N$, F 146° (acétone), $[\alpha]_D$ + 54°; RMN : *s*, 0,88 (CH_3-19); *d*, 1,15, J = 7 Hz (CH_3-21); *s*, 2,00 (—$COCH_3$); Q *d*, 3,92, J = 7, J′ = 1,5 (H-20); *s*, 2,45 (H-18); spectre de masse : ions à *m/e* 356 (M-1), 342 (M-15), 314 (M-43).

L'alcool-amine **14** donne l'acétoxy-3 β N-déméthyl (5 α) conanène-18 (N), 20 S, **16**, $C_{23}H_{35}O_2N$, F 168-169° (acétone), $[\alpha]_D$ — 25°; RMN : *s*, 0,88 (CH_3-19); *d*, 1,15, J = 7 Hz (CH_3-21); *s*, 2,00 (—$COCH_3$), Q *dd′*, 4,05, J = 7, J′ = 7, J″ = 2,5 (H-20); *d*, 6,60, J = 2,5 (H-18).

A partir de l'hydroxy-20 β prégnane-5 α, **17**, la même suite de réactions a conduit à l'iodo-18 hydroxy-20 β prégnane-5 α, **18**, F 112° (acétone), $[\alpha]_D$ — 10°, l'iodo-18 prégnane-5 α one-20, **19**, F 96° (hexane-acétone), l'hydroxy-18 prégnane-5 α one-20 (méthylacétal-18 → 20) **20**, F 131° (méthanol), $[\alpha]_D$ + 80° et l'hydroxy-18 oximo-20 prégnane-5 α, **21**, F 248-251° (méthanol-chloroforme), $[\alpha]_D$ + 61° dont la réduction catalytique donne l'hydroxy-18 amino-20 β prégnane-5 α, **22**, F 198-199°

(méthanol), $[\alpha]_D$ — 15° et l'hydroxy-18 amino-20 α prégnane-5 α, **23**, F 179° (méthanol), $[\alpha]_D$ + 41°. L'oxydation chromique des amino-alcools **22** et **23** conduit aux N-déméthyl (5 α) conanène-18 (N), 20 R et 20 S, **9** et **10** identiques aux produits précédemment décrits ([8]).

La méthode d'oximation des hémiacétals a, d'autre part, été utilisée par d'autres chercheurs de notre laboratoire [([1]), ([11])], pour établir une corrélation entre l'isométhylparavallarine et l'isoconessine.

11, $R_1 = R_2 = OAc$, $R_3 = O$
12, $R_1 = OAc$, $R_2 = OH$, $R_3 = NOH$
21, $R_1 = H$, $R_2 = OH$, $R_3 = NOH$

13, R = OAc, [20 R]
14, R = OAc, [20 S]
22, R = H, [20 R]
23, R = H, [20 S]

9, R = H, [20 R]
10, R = H, [20 S]
15, R = OAc, [20 R]
16, R = OAc, [20 S]

Les produits décrits donnent des analyses centésimales correctes. Les points de fusion pris en tubes capillaires ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés en solution chloroformique à une concentration voisine de 1 %. Les spectres de RMN ont été réalisés, en solution dans $CDCl_3$, à l'aide de l'appareil « Varian » A-60 A, les déplacements chimiques étant exprimés en parties par million, le tétraméthylsilane étant pris comme référence zéro; *s*, singulet, *d*, doublet, Q, quadruplet.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

([1]) J. Thierry, F. Frappier, M. Pais et F.-X. Jarreau, *Alcaloïdes stéroïdiques CXLVI* (*Bull. Soc. chim. Fr.*, sous presse).
([2]) M.-M. Janot, Q. Khuong-Huu, C. Monneret, I. Kabore, J. Hildesheim, S. D. Gero et R. Goutarel, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 1695.
([3]) P. Choay, C. Monneret et Q. Khuong-Huu, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 782.
([4]) B. P. Schaffner, L. Berner-Fenz et H. Wehrli, *Helv. Chim. Acta*, 53, 1970, p. 385.
([5]) Ch. Meystre, K. Heusler, J. Kalvoda, P. Wieland, G. Anner et A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 1317.
([6]) P. Choay et C. Monneret, Brevet France n° 71.18479 du 21 mai 1971.
([7]) J. Einhorn, C. Monneret et Q. Khuong-Huu, *Phytochemistry*, 1972, p. 769.
([8]) J. Einhorn, C. Monneret et Q. Khuong-Huu, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([9]) F. Serratosa, *Tetrahedron*, 16, 1961, p. 185.
([10]) Q. Khuong-Huu, L. Labler, M. Truong-Ho et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1564.
([11]) J. Thierry, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Orsay, 1972.

C. N. R. S.,
Institut de Chimie
des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des amines sur l'aldéhyde bromomalonique. Nouvelle voie d'accès aux diaminoéthylènes.* Note (*) de

Mme **Lucette Duhamel**, MM. **Pierre Duhamel** et **Victor Truxillo**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des amines primaires, secondaires et tertiaires sur l'aldéhyde bromomalonique, conduit dans le THF à des énolates d'amines : $(O{=}CH{=}CBr{=}CH{=}O)^{\ominus}$, $HNR_3^{\oplus}$. L'action de la pipéridine et de la morpholine en excès et sans autre solvant, conduit aux dipipéridino-1.2 et dimorpholino-1.2 éthylènes isolés avec un rendement de 60 %, et à une formylamine.

L'action des amines sur les composés β-dicarbonylés α-halogénés de structure, R—CO—CHX—CO—R' (R = alkyle, aryle; R' = H, alkyle, alcoxy et R = H; R' = alkyle), conduit, d'après la littérature, à quatre sortes de réactions : formation d'un énolate d'amine [réaction (*a*)], d'une énamine β-halogénée [réaction (*b*)], substitution de l'halogène avec coupure [réaction (*c*)], ou sans coupure [réaction (*d*)].

Ces possibilités sont résumées dans le tableau suivant :

$$R\text{—CO—}\bar{C}X\text{—CO—}R' \; , \; R''\overset{\oplus}{N}H_3 \xleftarrow[(a)]{R''\text{—}NH_2} R\text{—CO—CHX—CO—}R' \xrightarrow[(b)]{R''\text{—}NH_2} R\text{—}C(NHR'')\text{=}CX\text{—CO—}R'$$

$$+ R''_2NH \qquad R = CH_3 ; \; R' = OEt$$

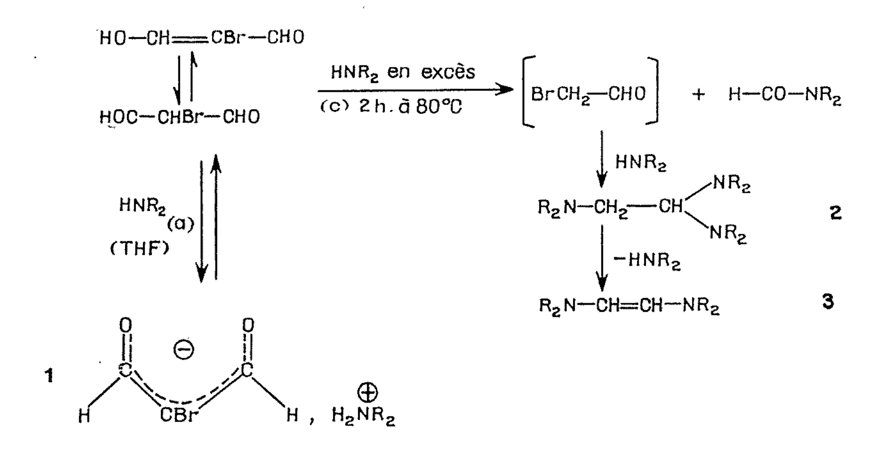
$$(c) \; R\text{—CO—}NR''_2 + R''_2N\text{—}CH_2\text{—CO—}R' \qquad (d) \; R\text{—CO—CH}(NR''_2)\text{—CO—}R'$$

Horst Böhme et Rainer Braun ([1]) décrivent les réactions (*a*) et (*b*), pour l'action des amines primaires sur les α-halo β-dicétones (R et R' = alkyle) et les α-halo β-cétoesters (R = alkyle, R' = OEt); ces derniers composés donnent, en outre, avec les amines secondaires, des produits de substitution, avec ([1]) ou sans coupure (*c*) et (*d*) [([1]), ([2])].

La réaction (*b*) a été observée récemment [3] pour les β-cétoaldéhydes et β-cétoesters α fluorés ($R = C_6H_5$, p-$CH_3-C_6H_4$; $R' = H$), EtO— par E. Elkik et M. Oudotte, qui font agir les sels d'amines secondaires sur les énolates,

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdots\overset{\ominus}{CF}\cdots\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R', \; Na^{\oplus} ;$$

Nous avons étudié l'action des amines sur l'aldéhyde bromomalonique. Il a été montré que ce terme se trouve entièrement sous forme énolique dans l'état solide [4] et en solution [5]. Nous avons constaté qu'une même amine, la pipéridine ou la morpholine, pouvait conduire, selon les conditions expérimentales, à deux types de réaction.



La formation d'énolates d'amines, selon un schéma analogue à la réaction (*a*) est observée en opérant dans le tétrahydrofuranne anhydre, à température ambiante : il y a précipitation immédiate et quantitative des sels d'amine **1**. Nous avons également obtenu cette réaction avec d'autres amines primaires, secondaires et tertiaire (*voir* tableau). Les énolates **1** sont des solides blancs, bien cristallisés en général. Ils présentent en RMN, en plus des protons des groupements aminés, un signal entre 8,5 et $8,8.10^{-6}$ caractérisant les deux protons de l'anion. En infrarouge, dans KBr, on retrouve les absorptions caractéristiques de l'anion de l'aldéhyde bromomalonique décrites par W. O. George et V. G. Mansell [5], en particulier les bandes à 1560, 1390, 1380 cm^{-1} (intenses) et 535 cm^{-1} (moyenne, C—Br).

Enolates **1**

$$H_a-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\cdots\overset{\ominus}{CBr}\cdots\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H_a \qquad \overset{\oplus}{HNR_3}$$

Par contre, l'action directe de l'amine secondaire en excès, en l'absence de tout autre solvant, provoque une réaction de coupure avec substitution de l'halogène selon (*c*). Cette réaction est particulièrement intéressante, car elle conduit aux dipipéridino-1.2 et dimorpholino-1.2 éthylènes **3** avec des rendements de 58 et 60 %.

La triamine intermédiaire **2** représentée sur le schéma ci-dessus, a effectivement été isolée avec la morpholine, en réalisant la réaction à basse température (— 30°C). Ces termes ont été préparés pour la première fois au laboratoire ([6]).

On peut penser que la formation réversible d'énolate **1**, et que la formation irréversible de diaminoéthylène **3** sont concurrentes. Dans le tétrahydrofuranne, l'équilibre est déplacé vers la formation de **1**, insoluble. Dans l'amine pure, il est déplacé en sens inverse car la solubilité de **1** permet la formation irréversible de **3**.

TABLEAU

NR_3	F (°C) (Köfler)	RMN (*) Ha, δ (10^{-6})
Pipéridine	120	8,75 ($CDCl_3$, *s*)
Morpholine	125	8,8 »
$HNEt_2$	95	8,5 »
HN_nPr_2	124	8,75 »
HN_nBu_2	135	8,6 »
H_2NtBu	188	8,8 (DMSO d_6, *s*)
$H_2NcC_6H_{11}$	158	8,8 »
NEt_3	–	8,7 »

(*) « Perkin-Elmer », R 12, repère interne TMS.

PARTIE EXPÉRIMENTALE : DIPIPÉRIDINO-1.2 ÉTHYLÈNE

$$C_5H_{10}N—CH=CH—NC_5H_{10}.$$

On dissout par petites quantités 6,05 g d'aldéhyde bromomalonique (0,04 M), préparé selon Trofimenko ([7]), dans 50 g de pipéridine, en agitant énergiquement. On chauffe à 80° pendant 2 h sous azote. On laisse revenir à température ambiante, sous azote. Par addition d'éther anhydre au mélange réactionnel, on élimine le bromhydrate d'amine (Rdt 96 %). On recueille par distillation 4,6 g de formylpipéridine et 4,5 g de dipipéridino-1.2 éthylène ($É_{0,4}$ 90-92°, identique au produit déjà décrit ([6]), Rdt 58 %).

(*) Séance du 19 juin 1972.

(1) H. Böhme et R. Braun, *Liebigs Ann. Chem.*, 744, 1971, p. 20-26.
(2) A. Étienne et G. Izoret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2897.
(3) E. Elkik et M. Oudotte, Communication à l'Assemblée annuelle de la Société chimique, Lille, 17 mai 1972; *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1579.
(4) G. Lundgren et B. Aurivilliers, *Acta chim. Scand.*, 18, 1964, p. 1642.
(5) W. George et V. G. Mansell, *Spectrochim. Acta*, 24 A, 1968, p. 145.
(6) L. Duhamel, P. Duhamel et G. Plé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4423.
(7) S. Trofimenko, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3243.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences
de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés propargyliques et alléniques du bore : dérivés cycliques oxygénés et aminés.* Note (*) de M. **Alain L'Honoré**, Mlle **Josette Soulié** et M. **Paul Cadiot**, présentée par M. Henri Normant.

Les boronates cycliques propargyliques et alléniques peuvent être obtenus par condensation d'un réactif de Grignard issu d'un bromure propargylique sur un borate mixte. Les dérivés aminés cycliques analogues sont obtenus à partir d'un organolithien insaturé en -2 et d'un dérivé halogéné aminé cyclique. Ces composés sont stables thermiquement et ne subissent pas de transposition allényl-propargylique.

Les transpositions allényl-propargylique et allylique en série organométallique ont été bien étudiées ([1]). Dans le cas du bore seul, deux exemples ont été publiés en série allylique [([2]), ([3])] et rien ne semble avoir été signalé en série propargylique.

La présente Note décrit les premiers résultats obtenus dans la synthèse et l'étude des propriétés d'organoboronates cycliques propargyliques et alléniques et de leurs analogues aminés. Un petit nombre d'esters boroniques acycliques du type (I) et (II) a été décrit [([2]), ([4])].

$$\underset{(I)}{(RO)_2B{-}CH(R'){-}C{\equiv}CR''} \qquad \underset{(II)}{(RO)_2B{-}C(R''){=}C{=}CHR'}$$

Ils présentent l'inconvénient de se dismuter plus ou moins rapidement suivant la nature de l'alcool et de la chaîne carbonée. Il est bien établi que les esters cycliques dérivant de diols 1,3 sont particulièrement stables ([5]).

Les dérivés aminés cycliques du bore propargyliques et alléniques n'ont pas encore été décrits.

Les boronates cycliques sont obtenus par action d'un réactif de Grignard issu d'un bromure propargylique sur un borate mixte à basse température.

La première étape est la formation de sels tétracoordonnés (III) et (IV).

$$BrCH(R){-}C{\equiv}C{-}R' \xrightarrow[(2)\ C_2H_5OBZ,\ -80^{\circ}C]{(1)\ Mg,\ Ether} \underset{(III)}{\left[ZB\begin{matrix}OC_2H_5\\ CH(R)C{\equiv}CR'\end{matrix}\right]^-} + \underset{(IV)}{\left[ZB\begin{matrix}OC_2H_5\\ C(R'){=}C{=}CHR\end{matrix}\right]^-}$$

Z symbolise

O
B
O

Dans une Note précédente ([2]), il a été montré que la formation des composés (III) et (IV) est quantitative; la nature de la chaîne insaturée des esters boroniques est déterminée lors de la formation des sels tétra-

coordonnés. Afin d'améliorer les rendements, la décomposition des complexes (III) et (IV) a été effectuée par de l'acide chlorhydrique en solution (2 N) dans l'éther anhydre. Cette méthode a l'avantage d'éviter l'hydrolyse et l'estérification des acides boroniques formés intermédiairement dans le procédé classique.

$$\text{(III)} + \text{(IV)} \xrightarrow[-60°]{\text{HCl, Ether}} \underset{\text{(V)}}{\text{ZB—CH(R)—C}\equiv\text{CR}'} + \underset{\text{(VI)}}{\text{ZB—C(R}')\text{=C=CHR}}$$

Bromures		Boronates (%, V, VI par RMN)	É (°C/mmHg)	Rdt % global
$—CH(CH_3)—C\equiv CH$	> 95	$—CH=C=CH—CH_3$	45/0,1	60
	< 5	$—CH(CH_3)—C\equiv CH$		
$—CH_2—C\equiv C—Si(CH_3)_3$	24	$—C[Si(CH_3)_3]=C=CH_2$	70/2,5	76
	76	$—CH_2—C\equiv C—C(CH_3)_3$		
$—CH_2—C\equiv C—C(CH_3)_3$	15	$—C[C(CH_3)_3]=C=CH_2$	82/1	65
	85	$—CH_2—C\equiv C—C(CH_3)_3$		
$—CH_2—C\equiv C—C_6H_5$	5	$—C(C_6H_5)=C=CH_2$	127/0,05	45
	95	$—CH_2—C\equiv C—C_6H_5$		
$—CH_2—C\equiv CH$	100	$—CH=C=CH_2$	30/0,1	70

Les dérivés aminés cycliques du bore analogues ont été obtenus en employant un organolithien insaturé en -2 préparé selon la méthode de E. J. Corey [action du butyl-lithium sur un dérivé propynylique-2 en présence de bis (diméthylamino)-1.2 éthane ([6])]. Cette méthode a été appliquée à la synthèse de boronates (V) et (VI) afin de la comparer à la précédente.

$$\text{RH} \xrightarrow[\text{TMEDA}]{C_4H_9Li,\ \text{Ether}} \xrightarrow[\text{YB—Cl}]{-80°} \text{YBR}' + \text{YBR}$$

Les composés aminés obtenus de formule générale

$$—B\begin{matrix} \diagup N(CH_3)—CH_2 \\ \qquad\qquad | \\ \diagdown N(CH_3)—CH_2 \end{matrix}$$

seront symbolisés par -BY.

RH		Boranes (% isomères par RMN)	É (°C/mmHg)	Rdt % global
		—BY		
$CH_3—C\equiv C—Si(CH_3)_3$	100	$—CH_2—C\equiv C—Si(CH_3)_3$	60/0,75	75
$CH_3—C\equiv C—C(CH_3)_3$	84	$—CH_2—C\equiv C—C(CH_3)_3$	54/0,4	82
	16	$—C[C(CH_3)_3]=C=CH_2$		
		—BZ		
$CH_3—C\equiv C—Si(CH_3)_3$	90	$—CH_2—C\equiv C—Si(CH_3)_3$	70/2,5	50
	10	$—C[Si(CH_3)_3]=C=CH_2$		
$CH_3—C\equiv C—C(CH_3)_3$	80	$—CH_2—C\equiv C—C(CH_3)_3$	90/3	70
	20	$—C[C(CH_3)_3]=C=CH_2$		

Les boronates (V) et (VI) et les dérivés aminés obtenus sont stables thermiquement; en effet, ces composés chauffés au reflux du tétrahydrofuranne durant 24 h n'évoluent pas. Les boronates (V) et (VI), traités dans les mêmes conditions en présence de $MgBr_2$ (10 % en poids), restent inchangés. Ceci révèle une nette différence de comportement avec les boronates acycliques (I) et (II). On peut faire l'hypothèse que la dismutation et la transposition ne sont pas deux phénomènes indépendants.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) G. Guillerm, *Thèse*, Paris, 1971 et références citées.
(2) J. Blais, J. Soulié et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 589.
(3) B. M. Mikhailov et V. F. Pozdnev, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 7, 1967, p. 1477.
(4) E. Favre et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1332; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3724; *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 111.
(5) W. P. Woods et P. L. Strong, *J. Organometallic Chem.*, 7, 1967, p. 371.
(6) E. J. Corey et H. A. Kirst, *Tetrahedron Letters*, 48, 1968, p. 5041; E. J. Corey, H. A. Kirst et J. A. Katzenellenbogen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6314.

Laboratoire de Recherches
de Chimie organique,
École Nationale Supérieure de Chimie
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation, séparation des épimères et étude structurale des bicyclo* [*n*-3.1] *alcanol-2 ones-*(*n* + 5). Note (*) de MM. **Michel Queroix** et **Vu Moc Thuy**, présentée par M. Henri Normant.

Le comportement à l'hydrolyse des alcoxy cycloalca [*b*] dihydro-5.6 et dihydro-2.3 4 H-pyrannes dépend essentiellement des conditions opératoires. En particulier, en présence d'Amberlite IR 120 (H), on obtient un mélange des épimères des β-cétols. Ces derniers sont séparés et étudiés en RMN et en infrarouge.

La littérature [1] mentionne une synthèse commode de bicyclo [*n*-3.1] alcanol-2 ones-(*n* + 5) **1**. Dans cette synthèse, les énamines des cyclanones sont condensées avec l'acroléine : après hydrolyse acide, on obtient des [oxo-2′ cycloalkyl]-3 propanals, **2**, qui consduient aux β-cétols bicycliques **1** par aldolisation intramoléculaire.

$(CH_2)_n$ … O … CHO ⟶ $(CH_2)_{n-1}$ … O … OH

2 **1**

Les rendements en composés **1**, calculés à partir de l'énamine, sont de 56-63 % pour $n = 4$ et 5; mais, pour $n = 3$, ils ne sont que de 23 %.

Nous nous sommes intéressés aux composés du type **2**, en particulier pour le cas $n = 2$.

Les acétals bicycliques **3** sont des précurseurs aisément accessibles des céto-aldéhydes **2** : en effet, ils s'obtiennent avec des rendements de l'ordre de 70 % environ, par cycloaddition des éthers d'énols **4** avec l'acroléine [2].

$(CH_2)_{n-1}$ … OEt + O ⟶ $(CH_2)_n$ … O … OEt

4 **3**, n=3, 4 ou 5

Le comportement à l'hydrolyse des acétals **3** dépend essentiellement des conditions opératoires. Nous avons observé, en particulier, qu'en présence d'Amberlite IR 120 (H), on obtient de façon prépondérante un mélange des épimères des β-cétols **1** avec des rendements de l'ordre de 85-90 % pour $n = 4$ et 5, et de 65 % pour $n = 3$.

Par chromatographie sur colonne de silice, il est possible d'effectuer la séparation des deux β-cétols épimères **1**, qui ont été étudiés en RMN et en infrarouge.

Si l'on attribue la conformation chaise [(3), (4)] au cycle à 6 chaînons portant le groupe oxhydrile, la configuration *endo* (OH équatorial) ou *exo* (OH axial) peut être établie par examen en RMN du signal du proton en —2 (tableau I).

TABLEAU I

β-cétols **1**		Signal de H—2		
n	Forme	δ (10^{-6})	W 1/2 (Hz)	Configuration
3	endo	~4,0	~16	*a*
	exo	~4,32	~10	*e*
4	endo	~4,05	~20	*a*
	exo	~4,36	~ 9	*e*
5	endo	~3,95	~16	*a*
	exo	~4,14	~ 9	*e*

En effet, il est admis (5) qu'un proton axial résonne à un champ plus élevé qu'un proton équatorial. D'autre part, en raison du couplage axial-axial, la largeur à mi-hauteur de son multiplet est généralement plus grande ($W_{1/2} > 15$ Hz) que celle d'un proton équatorial ($W_{1/2} < 12$ Hz) [(5), (6)].

endo exo

TABLEAU II

β-cétols **1**	Épimère endo (OH équatorial)		Épimère exo (OH axial)	
n	ν (C—O)	ν (OH et ν (C=O)	ν (C—O)	ν (OH) et ν (C=O)
3	995 f	3 300 FF	980 FF	3 350 FF
	1 055 FF	1 740 FF	1 040 f	1 740 FF
	1 070 F	–	1 075 F	–
4	1 000 f	3 300 FF	1 000 F	3 350 FF
	1 045 FF	1 700 FF	1 025 M	1 700 FF
	1 075 F	–	1 070 F	–
5	Non isolé		1 000 F	3 350 FF
			1 045 F	1 690 FF
			1 070 F	

En infrarouge, les β-cétols **1** endo ($n = 3$ et 4) montrent, outre les bandes caractéristiques ν(OH) et ν(C—O), des bandes d'absorption fortes vers $1050\ cm^{-1}$ (tableau II) alors que leurs épimères exo absorbent vers $1000\ cm^{-1}$. Ces absorptions sont attribuables à la vibration ν(C—O—) respectivement d'un hydroxyle équatorial et d'un hydroxyle axial [(7) à (11)].

Il est à noter que :

1° Le pourcentage en épimère exo augmente avec la taille de l'homocycle accolé :

TABLEAU III

β-cétol **1** n	Épimère endo	Épimère exo
3	~60-65	~35-40
4	~40-50	~50-60
5	(non isolé) ~10	~90

Il est vraisemblable que la variation des proportions relatives des épimères **1** est liée à la nature de l'état de transition lors de la cyclisation de **2**. Ce point particulier est à l'étude.

2° Les β-cétols **1** sont aussi accessibles par hydrolyse des alcoxy-2 cycloalca [*b*] dihydro-3.4 2 H-pyrannes **5** dont nous avons décrit la préparation (12).

$(CH_2)_n$ O OEt

5

DESCRIPTION DES PRODUITS OBTENUS

— Bicyclo [3.2.1] octanol-2 one-8, forme endo :

Cristaux sublimables, F_{cap} 180-181°;

Spectre infrarouge : voir partie théorique.

Spectre RMN : $1{,}4\text{-}2{,}5.10^{-6}$ (massif), protons des cycles; $3{,}34.10^{-6}$, proton alcoolique; $\sim 4{,}00.10^{-6}$, ($W_{1/2} \sim 16$ Hz), proton en en -2.

— Bicyclo [3.2.1] octanol-2 one-8, forme exo :

Cristaux sublimables, F_{cap} 178-179°C. Litt. (13) : F 179,5-180,2°.

Spectre infrarouge : *voir* partie théorique.

Spectre RMN : $1{,}5\text{-}2{,}5.10^{-6}$, protons des cycles; $2{,}72.10^{-6}$, proton alcoolique; $4{,}32.10^{-6}$, proton en — 2 ($W_{1/2} \sim 10$ Hz).

— Bicyclo [3.3.1] nonanol-2 one-9, forme endo :

Cristaux sublimables, F_{cap} 184°.

Spectre infrarouge : *voir* partie théorique.

Spectre RMN : 1,3-2,85.10^{-6} (massif), protons des cycles; 3,14.10^{-6}, proton alcoolique; $\sim$ 4,05.10^{-6} ($W_{1/2} \sim$ 20 Hz), proton en -2.

— Bicyclo [3.3.1] nonanol-2 one-9, forme exo :

Cristaux sublimables, F_{cap} 192-194°.

Spectre infrarouge : *voir* partie théorique.

Spectre RMN : 1,35-2,7.10^{-6}, autres protons des cycles; 3,12.10^{-6}, proton alcoolique; $\sim$ 4,36 ($W_{1/2} \sim$ 9), proton en -2.

— Bicyclo [4.3.1] décanol-2 one-10, forme exo :

Cristaux sublimables, F_{cap} 153°.

Spectre infrarouge : *voir* partie théorique.

Spectre RMN : 1,3-2,9.10^{-6}, protons des cycles; 2,72.10^{-6}, proton alcoolique; $\sim$ 4,14.10^{-6} ($W_{1/2} \sim$ 9 Hz), proton en -2.

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) *a.* R. D. Allan, B. G. Cordiner et R. J. Wells, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6055; *b.* R. D. Allan et R. J. Wells, *Aust. J. Chem.*, 1970, p. 1625.

(2) Mme C. Broquet, J. d'Angelo et Vu Moc Thuy, *Bull. Soc. chim.*, 1968, p. 341.

(3) 19*th International Congress of Pure et Applied Chemistry. Chem. Ind.* (London); 1963, p. 1345.

(4) A. C. Cope, D. L. Nealy, P. Scheiner et G. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, p. 3130.

(5) L. M. Jackman et S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, 2e édition, p. 238 et 288.

(6) A. Hassner et C. Heathcock, *J. Org. chem.*, 29, 1964, p. 1350.

(7) A. A. Youseff, M. E. Baum et H. M. Walborsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, p. 4709.

(8) R. A. Pickering et C. C. Price, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, p. 4931.

(9) A. R. H. Cole, R. N. Jones et K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, p. 5571.

(10) W. Hückel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1.

(11) R. Granger et J. P. Girard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1704.

(12) Vu Moc Thuy et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972 (sous presse).

(13) N. A. Lebel et L. A. Spurlock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, p. 1337.

Laboratoire de Chimie XIV,
Université Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse, tautomérie, stéréochimie de nouveaux spirophosphorannes à liaison* P—H *dérivant du* N-*méthyl amino éthanol substitué au carbone.* Note (*) de MM. **Claude Laurenço** et **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs décrivent de nouveaux spirophosphorannes symétriques et mixtes (cycle amino alcool et cycle glycol) formés à partir des N-méthyl amino éthanols substitués au carbone. L'influence de cette substitution sur l'équilibre tautomère phosphite ⇌ spirophosphoranne est précisée. La structure des diastéréoisomères est analysée dans certains cas à partir de quatre sites d'une même molécule : les protons en position 4 et 5, le proton P—H et les protons de la fonction $N-CH_3$.

La réaction du N-méthyl amino éthanol avec la tris-diméthyl amino phosphine conduit à la formation d'un spirophosphoranne à liaison P—H B (10 %) en équilibre avec sa forme tautomère trivalente A (90 %) [1].

Le « déplacement total de l'équilibre » vers la forme pentacoordinée B n'a été observé que dans le cas des composés comportant, soit deux cycles éphédrine, soit un cycle éphédrine et un cycle formé à partir d'un autre amino alcool non méthylé à l'azote [2]. La synthèse des composés analytiquement purs présentés dans le tableau nous a permis de définir quelques facteurs qui régissent cet équilibre.

Dans les spirophosphorannes **1**, **3**, **5**, **6**, **7**, **8**, **10** et **14**, nous n'avons pas décelé de forme trivalente à 20°. Dans les spirophosphorannes **2** et **4** la forme pentacoordinée atteint un pourcentage égal ou supérieur à 90 %. Par contre, dans **11**, **9**, **12** et **13** nous trouvons respectivement : 11, 15, 40 et 40 % des formes trivalentes **11′** **9′**, **12′** et **13′** de structure analogue à A ;

(**9′**) $\delta\,^{31}P$ — 145,5.10^{-6}, $\delta\,CH_3NH$ 2,28.10^{-6}, ν (NH) 3290 cm^{-1};
(**11**) $\delta\,^{31}P$ + 40,5.10^{-6}, J (PH) 862 Hz; (**11′**) $\delta\,^{31}P$ — 125.10^{-6};
(**12**) $\delta\,^{31}P$ + 52.10^{-6}, J (PH) 792 Hz; (**12′**) $\delta\,^{31}P$ — 147.10^{-6}.

Ces résultats montrent que le cas de l'éphédrine n'est pas unique, que le déplacement vers la forme pentacoordinée dépend essentiellement de la substitution au carbone des cycles et de la nature du substituant; que les spirophosphorannes mixtes tels que **5** à **8** et **10** obéissent aux mêmes

TABLEAU

Composés	Nos	r. m. de ^{31}P δ	r. m. de ^{31}P (*)	r. m. de ^{1}H P—H δ	r. m. de ^{1}H P—H (**)	r. m. de ^{1}H —NCH_3 δ	r. m. de ^{1}H —NCH_3 (***)	r. m. de ^{1}H —NCH_3 %	É ou F (°C)	Rdt (%)
	1	+63,5	784	7,50 7,60	788 796	2,72 2,92	9 8,5	74 26	190	78
	2	+67	758	6,92 7	768 738	2,80 2,84 2,96	9 9 9	49 22 29	70–80 4.10^{-2}	67
	3	+62,7 +63,2	763 777	7,8 7,9	770 786	2,84 3,16	9 8	69,5 30,5	152	48
	4	+60,5	790	7,24 7,28 6,48	796 788 762	2,90 3,05	9,5 9	62 38	98	71
	5	+41,3	863	8,38 8,18	876 848	2,82	10	–	132	72
	6	+42	844	7,96	868	2,88	10	–	106	93
	7	+39,5	863	8,46	870	2,84	10	–	160	78
	8	+52	807 777	7,50 7,25	804 783	2,8 2,72	8 8,6	64 36	152	60
	9	+54,5	790	7,16 7,20	808 778	2,94 2,90	9 9	62 38	82–90 10^{-2}	55
	10	+52 +52,5	796 746	7,72 7,48	812 784	2,9 2,84	9 8,5		Non isolé	
	14	+51,5	882	9,04	884	3,12	11	–	133	85

(*) J (PH); (**) (J (H P); (***) ^3J (HCNP).

Dans **8**, **9** et **10** le cycle dioxaphospholanne est tétraméthylé.

δ exprimé en 10^{-6} par rapport à H_3PO_4 à 85 % et par rapport au T. M. S.

J exprimé en hertz.

Les spectres r. m. p. ont été enregistrés à 60 et 100 MHz dans C_6D_6 et $CDCl_3$ (« Jeol » $C_{60}HL$ et MH 100), les spectres de ^{31}P à 24,3 MHz (puis pour les liquides, dans C_6H_6 et $CHCl_3$ pour les solides) (« Jeol » $C_{60}HL$).

Tous les amino alcools substitués en 1-2 utilisés ici sont de configuration érythro ([3]).

règles et enfin qu'un cycle insaturé ou un substituant aromatique favorise beaucoup plus qu'un cycle saturé ou un substituant CH_3 la forme pentacoordinée. Trois diastéréoisomères sont prévisibles pour les composés **1** à **3** et deux diastéréoisomères pour les composés **5** à **12** ([5]).

Le spectre r. m. p. du composé **3**, par exemple, comme l'indique le tableau montre deux doublets pour le signal dû à P<u>H</u> et deux doublets pour celui de N-C<u>H</u>$_3$ correspondant à deux diastéréoisomères présents dans la proportion 70-30 %. Le fragment Ph C<u>H</u>O donne également deux doublets δ 5,50 et 5,55.10^{-6}, J (HH) 6 Hz; le fragment Ph C<u>H</u>N donne entre 4 et 4,6.10^{-6} quatre doublets J (HH) 6 Hz qui se résolvent en deux doublets par découplage hétéronucléaire ^{3}J (HCNP) 16 Hz (l'élargissement des signaux observés peut être dû à un couplage avec le phosphore 1,5 Hz et avec les noyaux aromatiques). Le troisième diastéréoisomère n'a pas été décelé. Il est possible que existant en très faible proportion celui-ci ait été éliminé au cours de l'isolement de **3**. Dans les spirophosphorannes **6** et **7** nous ne décelons qu'un seul diastéréoisomère [**7** : OC<u>H</u> Ph un doublet δ 5,75.10^{-6}, J (HH) 6 Hz; NC<u>H</u> Ph entre 4,20 et 4,35.10^{-6} 2 doublets J (HH) 6 Hz].

Par contre, dans le composé **5**, les deux diastéréoisomères sont visibles mais uniquement sur le signal de P—H. Comme en série oxazaphospholanne nous observons ici une grande stéréosélectivité ([3]).

Pour des raisons d'encombrement stérique nous pensons que l'isomère le plus défavorisé est celui dans lequel tous les substituants se trouvent en *trans* par rapport au proton P—H. L'analyse r. m.p. détaillée des composés **1** à **12** (découplage hétéronucléaire et étude en variation de température) sera discutée dans un autre article.

Tous les spirophosphorannes symétriques ont été préparés par réaction des amino alcools sur la tris-diméthyl amino phosphine en solution benzénique à reflux; la diméthylamine dégagée permet de suivre en continu l'avancement de la réaction par titrage (durée moyenne : 2 h) le produit est purifié par distillation ou recristallisation.

Les spirophosphorannes dissymétriques ont été préparés par réaction des amino alcools sur les chlorodioxaphospholannes correspondants en présence d'Et_3N dans C_6H_6.

(*) Séance du 26 juin 1972.

([1]) M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada et F. Mathis, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 773.
([2]) J. Ferekh, J. F. Brazier, A. Munoz et R. Wolf, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 865.
([3]) R. Burgada et C. Laurenço, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1536.
([4]) M. Sanchez, *Thèse*, Toulouse, 1971, n° 433.
([5]) R. Burgada, H. Germa, M. Willson et F. Mathis, *Tetrahedron*, 1971, p. 5833.

Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. n° 31,
Université Paris VI,
Tour 44-45,
9, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement des esters aliphatiques en présence des solutions de métaux alcalins dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT). Formation d'acides.* Note (*) de Mlle **Thérèse Cuvigny** et M. **Marc Larchevêque**, présentée par M. Henri Normant.

Sous l'action des métaux alcalins en milieu HMPT et, en présence d'un cosolvant protique, les esters aliphatiques conduisent surtout aux acides correspondants, principalement avec le potassium et le sodium. Le mécanisme de la réaction est discuté.

La scission réductrice des esters par les métaux alcalins dans l'ammoniac liquide a fait l'objet de nombreuses études. Il est établi que des solutions alcooliques d'esters conduisent, en présence de Na/NH_3, à une réaction du type Bouveault-Blanc ([1]) :

$$RCOOR' + 2\,C_2H_5OH + 4\,Na \rightarrow RCH_2ONa + 2\,C_2H_5ONa + R'ONa.$$

En l'absence d'alcool, les réactions sont complexes [([2]), ([3])]; les produits isolés diffèrent selon les quantités de sodium mises en jeu mais ils ne sont jamais uniques. On obtient des acyloïnes, alcools, amides, cétones, acides, etc. On remarque, dans la majorité des cas étudiés, la présence d'acide en proportion non négligeable (20 à 45 %). Le rendement en acide est même excellent si l'on s'adresse à des esters méthyliques stériquement encombrés : ainsi le désoxypodocarpate de méthyle fournit 77 % d'acide et 23 % d'alcool correspondants ([4]).

Nous avons montré précédemment que les solutions métal alcalin/HMPT présentent certaines analogies avec les solutions métal alcalin/NH_3 ([5]). Elles réduisent les cétones et aldéhydes en alcools et éliminent le groupe CN des nitriles.

En opérant en présence d'un cosolvant protique (tert-BuOH), nous pouvions espérer une réduction des esters en alcools, semblable à la réaction de Bouveault-Blanc. Contrairement à notre attente, l'alcool ne s'est jamais formé de façon prépondérante, quel que soit le métal utilisé (K, Na, Li).

Dans tous les cas nous avons employé le même mode opératoire : A 0,15 at-g de métal dans 30 cm³ de HMPT et 30 cm³ d'éther, on ajoute à 0°, 0,05 mol. d'ester dilué de 0,1 mol. de tert-BuOH. On laisse revenir à température ambiante en agitant jusqu'à disparition du métal.

1. Essais en présence de potassium (tableau I). — La réaction est terminée en 8-10 h.

Les esters conduisent principalement à l'acide correspondant (50 à 77 %).

Influence du cosolvant protique : Avec le tertiobutanol le rendement en alcool ne dépasse pas 25 %. Utilisé en fort excès, il diminue la quantité d'acide formé qui reste cependant majoritaire (comparer les essais 3 et 4). Le méthanol est moins favorable à la formation de l'acide (essai 5), on isole 30 % d'alcool.

Dans quelques cas, la réduction s'est poursuivie jusqu'au carbure, en faible proportion toutefois.

Si l'ester ne possède pas d'hydrogène en α de la fonction, on peut opérer sans cosolvant protique (essai 9).

L'influence du groupe R′ de l'ester RCOOR′ est relativement faible.

2. Essais en présence de sodium (tableau II, essais n°s 1, 2, 3). — Le sodium se dissout moins rapidement que le potassium dans le HMPT et la réaction demande 2 à 3 jours. Les résultats sont analogues aux précédents; les esters sont transformés en acide et alcool; néanmoins, le rendement en alcool croît tout en restant inférieur à celui en acide.

3. Essais en présence de lithium (tableau II, essais n°s 4, 5, 6). — Le comportement du lithium est différent. La réaction, plus vive, est commencée à — 40°. Le métal disparaît en quelques heures. Les rendements en acide sont faibles et les résultats varient selon le groupe R′ de l'ester :

R′ = CH_3, on recueille en partie l'ester transestérifié, mais avec R′ = C_2H_5, c'est le diméthylamide $RCONMe_2$ qui domine.

On retrouve là un aspect propre au lithium qui dégrade le HMPT plus aisément que K ou Na et libère Me_2N^-.

Discussion. — Si le mécanisme de la formation de l'alcool est bien connu, la présence de l'acide semble plus difficile à concevoir.

Le tertiobutylate de potassium qui peut se former *in situ* au cours de la réaction ne suffit pas à expliquer le pourcentage élevé d'acide. En effet, traité par 3 équiv de tert-butylate de K dilué dans le HMPT, le laurate d'éthyle fournit 23 % d'acide et 44 % de laurate de tert-butyle.

Les essais 10, 11, 12 et 13 (tableau I) font connaître le sort du groupe COOR′ lors de la scission. Il y a deux modes de rupture :

R—C(=O)—O—R′ (rupture C—O) et R—C(=O)—O—R′ (rupture O—R′)

(a) (b)

(*a*) conduit à l'alcool R′OH, (*b*) au carbure R′H.

TABLEAU I. — *Métal* : K.

N° essai	Ester	Cosolvant	Résultats: Acide (%)		Alcool (%)		Carbure (%)	
1.	$C_5H_{11}COOEt$	tert-BuOH	$C_5H_{11}COOH$	48	$C_5H_{11}CH_2OH$	10	–	
2.	$C_8H_{17}COOEt$	»	$C_8H_{17}COOH$	62	$C_8H_{17}CH_2OH$	25	–	
3.	$C_{11}H_{23}COOEt$	»	$C_{11}H_{23}COOH$	65	$C_{11}H_{23}CH_2OH$	19	–	
4.	$C_{11}H_{23}COOEt$	tert-BuOH	»	48	»	30	$C_{12}H_{26}$	7
5.	$C_{11}H_{23}COOEt$	gros excès MeOH	»	47	»	30	–	
6.	$C_7H_{15}COOMe$	tert-BuOH	$C_7H_{15}COOH$	64	$C_7H_{15}CH_2OH$	11	–	
7.	$C_{13}H_{27}COOMe$	»	$C_{13}H_{27}COOH$	74	$C_{13}H_{27}CH_2OH$	12	$C_{14}H_{30}$	9
8.	$C_{13}H_{27}COO$iso-Pr	»	»	64	»	17	$C_{14}H_{30}$	5
9.	$C_4H_9—C(CH_3)_2COOEt$	–	$C_4H_9C(CH_3)_2COOH$	45	–		–	
10.	$C_8H_{17}COOC_8H_{17}$	tert-BuOH	$C_8H_{17}COOH$	59	$C_8H_{17}CH_2OH$ $C_7H_{15}CH_2OH$	14 50	C_9H_{20} C_8H_{18}	7 30
11.	$C_8H_{17}COOC_8H_{17}$ (*)	»	»	48	$C_8H_{17}CH_2OH$ $C_7H_{15}CH_2OH$	7 69	– –	
12.	$C_8H_{17}COOCH_2C_6H_5$	»	»	74	$C_6H_5CH_2OH$	20	$C_6H_5CH_3$	50
13.	$C_7H_{15}COOC_6H_5$	»	$C_7H_{15}COOH$	77	C_6H_5OH $C_7H_{15}CH_2OH$	60 14	– –	

(*) Essai en présence d'hydroquinone.

TABLEAU II. — Alcool : tert-BuOH

N° essai	Ester	Métal	Acide (%)		Résultats: Alcool (%)		Amide (%)		Autres produits	
1.	$C_7H_{15}COOMe$	Na	$C_7H_{15}COOH$	50	$C_7H_{15}CH_2OH$	31	–		C_8H_{18}	4
2.	$C_8H_{17}COOEt$	»	$C_8H_{17}COOH$	42	$C_8H_{17}CH_2OH$	35	–		–	
3.	$C_{11}H_{23}COOEt$	»	$C_{11}H_{23}COOH$	63	$C_{11}H_{23}CH_2OH$	16	–		$C_{12}H_{26}$	7
4.	$C_7H_{15}COOMe$	Li	$C_7H_{15}COOH$	21	$C_7H_{15}CH_2OH$	8	$C_7H_{15}CONMe_2$	8	$C_7H_{15}COO$-tert-Bu	30
5.	$C_8H_{17}COOEt$	»	$C_8H_{17}COOH$	6	$C_8H_{17}CH_2OH$	4	$C_8H_{17}CONMe_2$	43	–	
6.	$C_{11}H_{23}COOEt$	»	$C_{11}H_{23}COOH$	14	–		$C_{11}H_{23}CONMe_2$	50	–	

Il semble donc que deux réactions soient principalement responsables de la formation des acides. On peut admettre que :

1° en présence de K + tert-BuOH, l'ester subit une β-élimination qui sera favorisée s'il y a eu initialement transestérification, les esters de tert-butyle étant très fragiles;

$$R{-}COOR' \longrightarrow R{-}C(=O){-}O{-}tert{-}Bu + R'O^- \quad (a)$$

$$R{-}C(=O){-}O{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}H \;(+\,R'O^-) \longrightarrow R{-}C(=O){-}O^- + (CH_3)_2C{=}CH_2$$

2° il y a réduction du groupe $C(=O)OR'$ par apport d'électrons du métal :

$$R{-}C(=O){-}O{-}R' \xrightarrow{e^-} R{-}\dot{C}(O^-){-}O{-}R' \xrightarrow{e^-} R{-}C(O^-){=}O + R'^- \quad (b)$$

Cette réaction, de nature radicalaire, ne peut avoir lieu en présence d'hydroquinone. C'est bien ce que l'on observe (essai 11).

Ainsi l'emploi des solutions de métaux alcalins dans le HMPT permet le passage des esters aux acides correspondants dans des conditions très douces.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) E. Chablay, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1020.
(2) E. Chablay, *Ann. chim.*, 8, 1917, p. 205.
(3) M. S. Kharasch, E. Sternfeld et F. R. Mayo, *J. Org. Chem.*, 5, 1940, p. 362.
(4) E. Wenkert et B. G. Jackson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 217.
(5) M. Larchevêque et Th. Cuvigny, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 794; Th. Cuvigny, M. Larchevêque et H. Normant, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 797.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. n° 31,
Tour 44-45,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'application de la loi, proposée récemment, à la température finale de pyrolyse du carbonate de calcium pulvérulent, décomposé dans un courant de dioxyde de carbone.* Note (*) de M. **Pierre Vallet**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente [1], nous avons signalé que la température absolue finale T_f de pyrolyse du carbonate de calcium précipité, chauffé à la vitesse constante u dans un courant de dioxyde de carbone, ne suit pas la loi [1] exprimée par l'équation

$$\log \frac{T_f^2}{u} = \frac{E}{RT_f} \log e - \log \frac{AR}{E} S(z_f), \tag{1}$$

dans laquelle E désigne l'énergie d'activation apparente de la pyrolyse, R la constante des gaz parfaits, A le coefficient de la loi d'Arrhenius et z_f, la valeur de la variable $z = E/RT$ pour $T = T_f$. La fonction $S(z)$ est définie par l'équation

$$J(z) = e^{-z} z^{-2} S(z), \tag{2}$$

dans laquelle la fonction $J(z)$ est définie par l'équation

$$J(z) = \int_z^{\infty} e^{-z} z^{-2} dz. \tag{3}$$

Les tables des fonctions $J(z)$, $S(z)$ et $e^{-z} z^{-2}$ ont été publiées [2].

Tableau I

u (K/h)	13	26	53	106	152	304
T_0 (K)	1178	1180	1182	1186	1188	1194
T_f (K)	1201	1207	1216	1225	1232	1252
z_0	18,702	18,670	18,639	18,576	18,545	18,451
z_f	18,344	18,253	18,118	17,984	17,882	17,597
$J_0.10^{11}$	1,9579	2,0282	2,0987	2,2497	2,3280	2,5823
$J_f.10^{11}$	2,9060	3,2132	3,7302	4,3259	4,8427	6,6400
$(J_f - J_0).10^{11}$	0,9481	1,1850	1,6315	2,0762	2,5147	4,0577

Le tableau I reproduit les résultats de A. Richer [3] relatifs à 250 mg de carbonate de calcium précipité, décomposés dans un courant de dioxyde de carbone avec six vitesses de chauffage différentes. Il donne pour chacune

d'elles les températures absolues initiale T_0 et finale T_f de pyrolyse. Si on représente (*fig.* 1) les variations de $\log (T_f^2/u)$ en fonction de $1/T_f$, les points représentatifs ne s'alignent pas : l'équation (1) n'est donc pas satisfaite. Le coefficient de corrélation linéaire entre les variables vaut seulement 0,974 ([1]). Parmi les nombreux exemples examinés, c'est le seul qui ne satisfasse pas à l'équation (1). Cet échec a d'abord été attribué à la complication relative de cette pyrolyse mais un nouvel examen des résultats du tableau I permet d'en comprendre l'apparente anomalie.

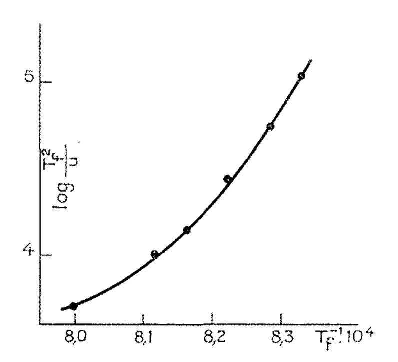


Fig. 1. — Variations de $\log (T_f^2/u)$ en fonction de $1/T_f$.

L'équation (1) dérive de l'équation plus générale suivante :

$$I = \frac{AE}{uR} [J(z_f) - J(z_0)] \qquad (4)$$

en supposant $J(z_0) = J_0$ *négligeable devant* $J(z_f) = J_f$, hypothèse légitime lorsque l'intervalle défini par les températures extrêmes de thermolyse est suffisamment grand. C'est le cas de la pyrolyse du carbonate de calcium précipité dans un courant d'azote : l'écart entre T_0 et T_f est de l'ordre de 200 K et J_0 est à peu près 1000 fois plus petit que J_0. Dans le cas présent, T_f est assez proche de T_0 et J_0 bien qu'inférieur à J_f, est du même ordre de grandeur et ne peut être négligé devant lui. Il convient donc de vérifier l'équation (4).

En adoptant E = 43 780 cal, valeur donnée par la pyrolyse du carbonate de calcium précipité en courant d'azote ([1]), nous obtenons pour z_0, z_f, J_0 et J_f les valeurs figurant dans le tableau I.

En représentant (*fig.* 2) la différence $J_f - J_0$ en fonction de u, on constate que les points représentatifs s'alignent assez bien et le coefficient de corrélation linéaire entre les deux variables vaut maintenant 0,9969, valeur légèrement inférieure à celle que donnait la pyrolyse du même corps en courant d'azote entre les variables $1/T_f$ et $\log (T_f^2/u)$ ([1]). Dans le cas présent,

J_0 est probablement moins précis que J_f car T_0 selon A. Richer ([3]), est moins facile à déterminer que T_f. L'équation de régression linéaire de $J_f - J_0$ par rapport à u donnée par la méthode des moindres carrés est la suivante :

$$J_f - J_0 = 0{,}939\,82.10^{-11} + 1{,}035\,82.10^{-13}\,u. \tag{5}$$

Elle permet de calculer $J_f - J_0$ pour les six valeurs de u du tableau I : ces valeurs calculées sont données dans le tableau II et elles s'écartent sensiblement des valeurs expérimentales du tableau I. Toutefois, en

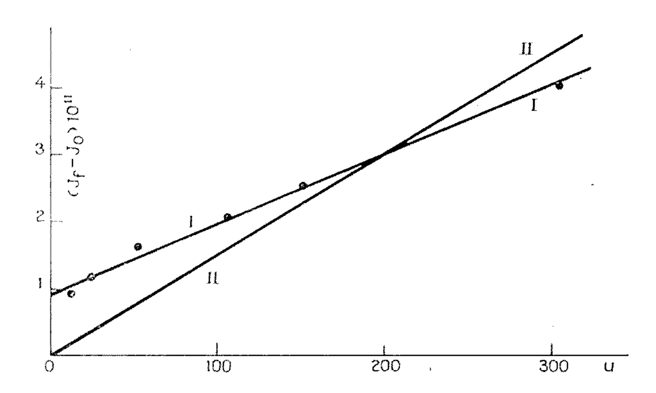


Fig. 2. — Variations de $J_f - J_0$ en fonction de u.
La droite I représente l'équation (5) et la droite II, l'équation (7).

admettant avec A. Richer ([3]) que les valeurs de T_f sont beaucoup plus sûres que celles de T_0, on peut calculer les valeurs qu'il faudrait attribuer à T_0 pour obtenir les différences $J_f - J_0$ données par l'équation (5). Ces valeurs calculées de T_0 figurent dans le tableau II. Elles sont proches des valeurs expérimentales : les écarts observés sont parfaitement admissibles d'après A. Richer ([3]).

TABLEAU II

u (K/h)	13	26	53	106	152	304
10^{11} ($J_f - J_0$)	1,0745	1,2091	1,4888	2,0378	2,5143	4,0887
T_0 (K)	1174,2	1179,5	1186,1	1187,5	1188,4	1193,3

Remarque 1. — Du point de vue thermodynamique, T_0 ne devrait pas dépendre de u mais seulement de la pression du dioxyde de carbone près de l'échantillon. Celle-ci étant voisine de 1 atm, T_0 devrait être 1173 K ou une valeur un peu inférieure selon A. Richer ([3]). J_0 serait indépendant de u et J_f deviendrait une fonction linéaire de u. Or, le coefficient de corrélation linéaire entre J_f et u, bien que légèrement inférieur au précédent,

vaut encore 0,9963 mais l'équation de régression linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés :

$$J_f = 2{,}920\,38 . 10^{-11} + 1{,}243\,99 . 10^{-13}\,u \tag{6}$$

pour $u = 0$ donne $T_0 = 1201{,}2$ K, valeur trop élevée et inacceptable.

Remarque 2. — Pour $u = 0$ (pyrolyse isotherme), l'équation (5) donne une valeur *non nulle* à $J_f - J_0$ et donc à $T_f - T_0$, ce qui est inadmissible. D'autre part, la méthode des moindres carrés permet de déterminer une équation de régression linéaire plus simple que (5) :

$$J_f - J_0 = 1{,}507\,14 . 10^{-13}\,u \tag{7}$$

mais elle fournit des valeurs inacceptables pour $J_f - J_0$; d'ailleurs, le coefficient de corrélation linéaire entre les deux variables tombe à 0,9611. Tout cela montre que la thermogravimétrie *vraie* ne tend pas vers la thermogravimétrie « *isotherme* » comme nous l'avons dit [4].

Remarque 3. — Les équations (4) et (5) montrent que R/AE vaut $1{,}035\,82 . 10^{-13}$. Avec $E = 43\,780$ cal, on en déduit $A = 1{,}578 . 10^{12}\ s^{-1}$.

Remarque 4. — Sans valeur *a priori* de E, on ne peut vérifier l'équation (4), grave infériorité par rapport à l'équation (1) dont la vérification conduisait à E puis à A. Quand c'est possible, il est donc préférable d'utiliser l'équation (1). D'autre part, nous avons constaté sans l'expliquer que des valeurs très différentes de E donnent une vérification presque aussi satisfaisante de l'équation (4).

(*) Séance du 5 juin 1972.

[1] P. VALLET, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 185.

[2] P. VALLET, *Tables numériques permettant l'intégration des constantes de vitesse par rapport à la température*, Gauthier-Villars, Paris, 1961 (Introduction traduite en anglais et espagnol),

[3] A. RICHER, *Publication IRSID*, série A, n° 187, 1960.

[4] P. VALLET, *Thermogravimétrie*, Gauthier-Villars, Paris, 1972.

5, rue Monticelli,
75014 *Paris*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système binaire eau-isoxazole*. Note (*) de
MM. **Jacques Kaloustian**, **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**,
présentée par M. Georges Champetier.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système eau-isoxazole étudié pour la première fois révèle l'existence d'un clathrate C_3H_3NO, 34 H_2O se décomposant péritectiquement à — 2,0°C. Il participe avec l'isoxazole solide à une eutexie située à — 67,1°C. Une vaste zone de démixion à l'état liquide engendre une monotexie à — 0,4°C.

La série des systèmes eau-éthers cycliques [(1) à (7)] publiée par deux d'entre nous a révélé ou confirmé l'existence de clathrates de type I répondant à des formules allant de 6 X.46 H_2O à 8 X.46 H_2O et de clathrates de type II de formule générale 8 X.136 H_2O. Dans cette dernière classe la particularité des deux dioxannes a été mentionnée : ces éthers cycliques hexatomiques ont tous les deux fourni un hydrate dont la formule 4 X.136 H_2O implique la vacuité d'une alvéole sur deux dans la maille cubique de 17 Å de côté [(1), (2), (8)].

Après avoir constaté que des éthers cycliques un peu plus encombrants (méthyl-dioxanne, dioxepanne) sont trop volumineux pour s'intégrer à une cage de glace et ne donnent aucun hydrate, nous avons envisagé de nous adresser à d'autres familles d'espèces chimiques et choisi d'étudier le comportement de petits hétérocycles oxygénés et azotés. L'aptitude de ces molécules à jouer le rôle d'espèces « locataires » dans une structure d'accueil édifiée à partir d'eau solide n'a jamais été expérimentée. Nous abordons cette nouvelle série par le système eau-isoxazole dont le diagramme de phases est commenté dans la présente Note.

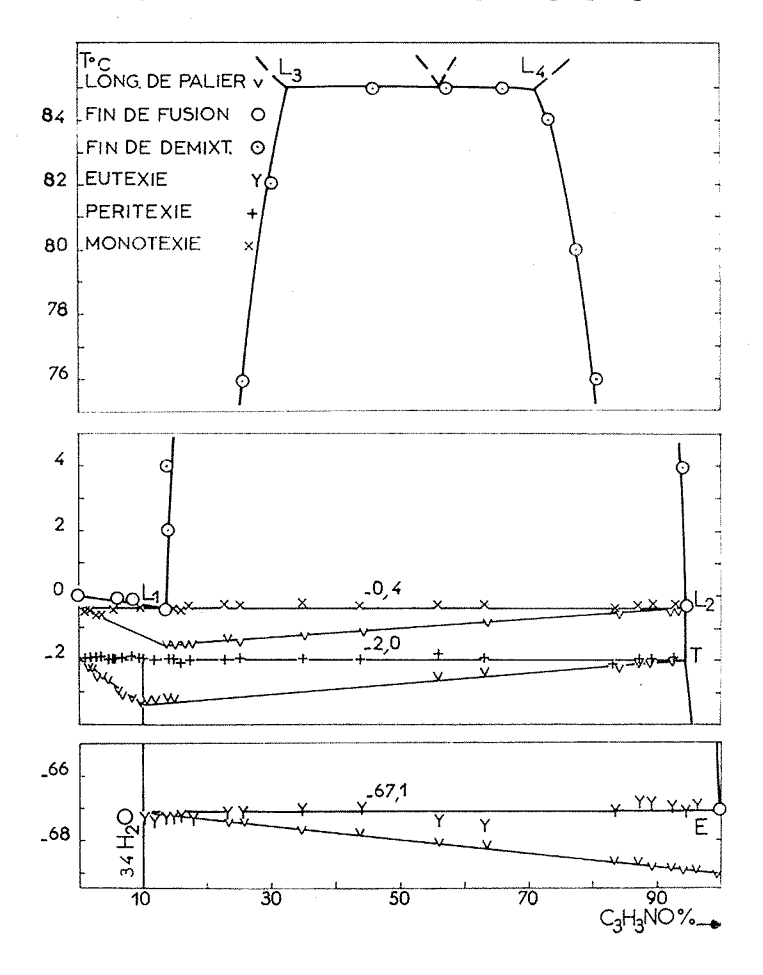
Les équilibres entre phases du système eau-isoxazole n'avaient fait l'objet d'aucune étude; nous les avons observés en mettant en œuvre un produit « Eastman Kodak » dont nous avons contrôlé la pureté. C'est un liquide faiblement coloré qui cristallise spontanément par trempe dans l'azote liquide à — 67,1°C.

Les résultats obtenus sont reproduits sur la figure. La composition pondérale est portée en abscisses, la température exprimée en degrés celsius en ordonnées. Afin de rendre le dessin plus lisible, l'échelle des températures a été tronquée dans deux intervalles ne comportant pas de palier d'invariance.

L'exploration méthodique du système par analyse thermique directe et différentielle pratiquée à l'échauffement [(9) et (10)] nous a conduits par l'exploitation calorimétrique des résultats, à prouver la formation d'un hydrate stœchiométrique de formule C_3H_3NO, 34 H_2O (*fig.*).

LES PHÉNOMÈNES INVARIANTS.

L'examen des courbes d'analyse thermique montre qu'un palier se manifeste à — 67,1°C pour les mélanges dont la composition est supérieure à 10 %. Le diagramme des effets thermiques (graphique de Tammann)



tracé sous l'horizontale d'invariance s'annule à la composition 10,1 % et présente un maximum à 100 %. Cela signifie que l'eau est totalement insoluble dans l'isoxazole au point de fusion de ce dernier. La réaction eutectique,

$$\text{Liq. E (100 \%)} \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} C_3H_3NO.34\,H_2O_{(s)} + C_3H_3NO_{(s)},$$

traduit à — 67,1°C la solidification de l'isoxazole pur en présence du clathrate pour les différents mélanges.

Le deuxième invariant auquel participe cette phase intermédiaire se situe à — 2,0°C; il est présent sur les courbes des mélanges de composition

comprise entre 0 et 95 %. Il s'agit d'une péritexie qui correspond à la décomposition de la phase intermédiaire. Le triangle de Tammann tracé au-dessous de l'invariant présente un maximum à 10,1 % qui confirme le résultat obtenu précédemment et assigne au clathrate la formule $C_3H_3NO.34\,H_2O$. Il se décompose à — 2,0°C en libérant de la glace et un liquide de transition T contenant 94,5 % d'isoxazole :

$$\text{à } -2{,}0^\circ C : \quad C_3H_3NO, 34\,H_2O \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{Glace} + \text{Liq. T } (94{,}5\ \%).$$

Un troisième palier apparaît à — 0,4°C sur les courbes des mêmes mélanges, il est assez difficilement mesurable. Il s'agit d'une monotexie au cours de laquelle la glace coexiste avec deux solutions non miscibles. L'exploitation calorimétrique de cet invariant contrôlée par un examen direct des mélanges maintenus à — 0,4°C permet de préciser la composition des liquides non miscibles L_1 et L_2 (Tammann) :

$$\text{à } -0{,}4^\circ C : \quad \text{Glace} + \text{Liq. } L_2\ (94{,}1\ \%) \xrightleftharpoons{\text{échauffement}} \text{Liq. } L_1\ (14{,}2\ \%).$$

Les branches de liquidus.

La branche de glace OL_1 s'abaisse trés lentement entre 0 et — 0,4°C. Elle est interrompue à cette température par une démixion à l'état liquide. Cette zone étendue a été observée par la méthode du trouble. Elle est limitée par les branches L_1L_3 relative aux liquides riches en eau, L_2L_4 correspondant aux solutions concentrées en isoxazole et par l'horizontale L_3L_4. Entre les compositions 32,5 % (L_3) et 73 % (L_4) les mélanges liquides biphasés commencent de bouillir à température constante (86°C). Étant donné les températures d'ébullition des deux constituants (100 et 93,5°C) il s'agit vraisemblablement d'une hétéroazéotropie dont nous n'avons pas complété l'étude. Au-dessous du point L_2, on retrouve une portion très courte de la branche de glace L_2T. Entre T et E_2 se situe la branche du clathrate. La solubilité du clathrate dans l'isoxazole décroît de 6 à 0 % dans l'intervalle de température — 2,0, — 67,1°C. Comme nous l'avions déjà noté à propos des systèmes eau-dihydrofuranne, eau-oxyde de propylène, le point de fusion du deuxième constituant ne subit par conséquent aucun abaissement par mise en solution aqueuse.

Cette étude signale l'aptitude de l'isoxazole à former des clathrates. Elle nous met en présence d'un hydrate formulé $4\,X.136\,H_2O$. Il présente la particularité que deux d'entre nous avaient déjà signalée [(1) et (2)] : l'édifice cubique $8\,X.16\,Y.136\,H_2O$ peut s'ériger malgré l'occupation nulle des cavités dodécaédriques Y et le remplissage à 50 % des sites hexakaïdécaédriques X. Cette construction est cependant très stable si l'on en juge par la température élevée de décomposition du clathrate.

Le tableau ci-dessous rassemble les principaux points du diagramme et leurs coordonnées.

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition C_3H_5NO % = IS %	Réaction au refroidissement
Eutexie stable.....	—67,1	E = 100	Liq. E ⇄ IS.34 H_2O + IS
Péritexie stable....	— 2,0	T = 94,5	Glace + Liq. T → IS.34 H_2O
Monotexie stable...	— 0,4	L_1 = 14,2 ; L_2 = 94,1	L_1 ⇄ Glace + L_2
Hétéroazéotropie...	86	L_3 = 32,5 ; L_4 = 73	Vapeur ⇄ L_3 + L_4

(*) Séance du 10 juillet 1972

(1) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 136.
(2) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 713.
(3) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 15.
(4) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1397.
(5) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 553.
(6) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1018.
(7) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1868.
(8) G. A. Jeffrey et Mac Mullan, *Progress in inorganic chemistry*, 8, 1967, p. 43.
(9) A. P. Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(10) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.

Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire,
Centre Universitaire de Luminy,
70, route Léon-Lachamp,
13288 Marseille-Cedex 02,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la conductibilité ionique équivalente limite des ions* Li^+ *et* Cl^- *dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT).* Note de (*) **Jean-Yves Gal**, Mme **Colette Moliton-Bouchetout** et M. **Théophile Yvernault**, présentée par M. Paul Laffitte.

Par des mesures de conductivité et de nombres de transport, nous avons déterminé les conductibilités ioniques équivalentes limites des ions Li^+ et Cl^- dans le HMPT.

Une étude bibliographique permet de constater que des mesures conductimétriques ont déjà été faites dans le HMPT par Dubois [1], Normant [2] et Brusset [3]. Ces auteurs ont déterminé les conductibilités équivalentes limites Λ_0 de quelques sels monovalents.

Par contre, aucune étude de nombres de transport n'a été publiée pour ce solvant et les quelques valeurs de conductibilités ioniques équivalentes limites λ_0 données par Dubois [1] ont été calculées à l'aide de l'hypothèse de Fuoss et Hirsch [4] selon laquelle les ions Bu_4N^+ et Φ_4B^- auraient des mobilités égales.

En ce qui nous concerne, nous avons déterminé [5] les conductibilités équivalentes limites de perchlorates, chlorures, bromures, iodures et nitrates à cations alcalin ou ammonium quaternaire ainsi que celle du tétraphénylborate de sodium. Dans la présente Note, nous nous limiterons à exposer l'étude que nous avons effectuée sur le chlorure de lithium, seul électrolyte pour lequel nous ayons pu, jusqu'à présent, effectuer des mesures de nombres de transport.

1. Détermination de la conductibilité équivalente limite du chlorure de lithium. — L'étude conductimétrique a été réalisée à l'aide d'un conductimètre « Tacussel » type CD 7 A et de deux électrodes en platine platiné plongeant dans une cellule de mesure dont la température, de 25°C, est régulée à ± 0,05°C. L'étalonnage des électrodes de conductimétrie s'effectue à l'aide d'une solution de KCl 10^{-2} M en prenant les valeurs de conductivité obtenues par Jones et Bradshaw [6]; on trouve alors une constante de 1,110 ± 0,004 cm^{-1}.

Les solutions de chlorure de lithium ont été préparées à l'aide de HMPT purifié suivant la technique adoptée au laboratoire [7]. La concentration en chlorure a été contrôlée par dosage volumétrique au nitrate d'argent après dilution par une solution aqueuse d'acide perchlorique 10^{-2} M, le point équivalent étant détecté par potentiométrie à intensité constante à l'aide d'une électrode indicatrice d'argent.

Les mesures de conductivité ont été exploitées à l'aide de l'équation de Fuoss et Onsager :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} + E\,c\log c + J_{(a)}\,c + J_{3/2}(c)\,c^{3/2},$$

selon une méthode exposée dans l'Ouvrage [8].

Les constantes S et E ont été calculées à partir des mesures de viscosité et de constante diélectrique que nous avons effectuées à 25°C sur le HMPT, soit

$$\eta_{25^\circ C} = 3{,}323 \text{ cp}, \qquad \varepsilon_{25^\circ C} = 28{,}32.$$

On trouve finalement pour valeur de conductibilité équivalente limite du chlorure de lithium à 25°C :

$$\Lambda_0^{LiCl} = 27{,}08\ \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mole}^{-1}.$$

Par ailleurs, le simple tracé du graphe $\Lambda_{exp} = f(\sqrt{c})$ (*fig.* 1), qui ne permet d'atteindre qu'une valeur approchée de Λ_0, montre que le chlorure de lithium est un électrolyte fort totalement dissocié dans le HMPT puisque la droite expérimentale a une pente moins négative que la pente théorique [9].

Pour atteindre les conductibilités ioniques équivalentes limites des ions Li^+ et Cl^- nous avons alors effectué des mesures de nombres de transport.

2. Détermination de nombres de transport et de conductibilités ioniques équivalentes limites. — Nous avons choisi la méthode de la « frontière mobile » et plus précisément celle proposée par Baca et Hill [10] en milieu aqueux. Elle consiste à mesurer la brusque augmentation de résistance lors du passage de la frontière entre deux rétrécissements effectués dans un tube de verre au voisinage immédiat de l'anode, qui est une électrode d'amalgame de cadmium. Baca et Hill ont uniquement effectué des mesures sur des chlorures alcalins et sur HCl; la frontière mobile correspond à la formation de chlorure de cadmium soluble dans l'eau mais moins conducteur que le chlorure étudié.

L'utilisation de l'électrode à amalgame de cadmium s'est révélée impossible dans le HMPT et nous avons été conduits à utiliser une anode de mercure. La réactivité des halogénures de mercure sur le mercure en présence de l'eau résiduelle du solvant ayant été mise en évidence par ailleurs [11], nous avons dû nous limiter au cas du chlorure de lithium, seul chlorure étudié totalement dissocié et suffisamment soluble dans le HMPT.

Nous avons utilisé une cellule de dimensions réduites par rapport à celle de Baca et Hill (*fig.* 2) par suite de la résistance des solutions étudiées. Elle est plongée dans un bain d'huile thermostaté à 25 ± 0,05°C.

La mesure du déplacement de la frontière consiste à maintenir une intensité constante (de l'ordre de 0,1 mA) dans la cellule par un réajustement continu d'une résistance variable montée en série, la tension imposée

étant fixée par un potentiostat « Tacussel » ASA 100. Le graphe $\Delta R/\Delta t = f(t)$ (*fig.* 3), où ΔR représente la variation de la résistance variable, présente deux maximums qui correspondent au passage de la frontière entre les deux rétrécissements. Les nombres de transport de Li^+ et de Cl^- sont déduits de l'intervalle de temps compris entre les deux maximums, de la concentration en LiCl et du volume de solution compris entre les deux

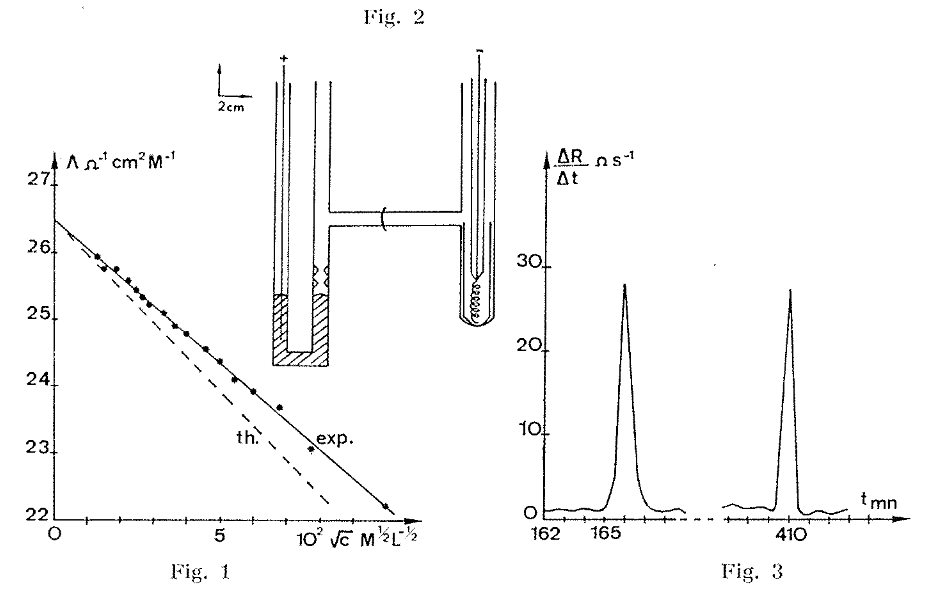


Fig. 1

Fig. 3

Fig. 1. — Courbe $\Lambda = f(\sqrt{c})$ pour LiCl.

Fig. 2. — Cellule pour mesure de nombres de transport dans le HMPT.

Fig. 3. — Courbe $\Delta R/\Delta t = f(t)$ obtenue pour une solution de LiCl 5.10^{-2} M dans le HMPT ($i = 0{,}1$ mA; V = 198 V).

rétrécissements. Ce dernier est déterminé par une mesure préliminaire en milieu aqueux sur une solution de KCl 0,1 M, concentration à laquelle le nombre de transport des ions K^+ est connu avec précision.

Nous avons effectué plusieurs déterminations à différentes concentrations, et nous avons exploité nos résultats à l'aide de la relation linéaire proposée par Longsworth

$$T' = \frac{T\,\Lambda + \frac{1}{2}\beta\sqrt{c}}{\Lambda + \beta\sqrt{c}} = T_0 + B\,c;$$

T est le nombre de transport expérimental à la concentration c;

Λ est calculée au moyen de la relation $\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c}$;

β est le coefficient électrophorétique du terme S.

L'ordonnée à l'origine de la droite $T' = f(c)$ nous donne le nombre de transport à dilution infinie.

Nous avons obtenu à 25°C :

$$T_0^{Li^+} = 0,369.$$

On en déduit

$$\lambda_0^{Li^+} = 9,95\ \Omega^{-1}.cm^2.équiv^{-1}, \qquad \lambda_0^{Cl^-} = 17,13\ \Omega^{-1}.cm^2.équiv^{-1}.$$

Remarque. — Nous avons effectué une vérification de notre montage en réalisant une mesure dans le diméthylsulfoxyde, sur une solution de KBr 10^{-2} M. Le nombre de transport que nous avons obtenu pour K^+ est en bon accord avec la valeur obtenue par Della Monica et coll. ([12]) par la méthode de Hittorf.

En conclusion, les mesures de conductivité et de nombres de transport effectuées sur le chlorure de lithium dans le HMPT nous ont permis de déterminer $\lambda_0^{Li^+}$ et $\lambda_0^{Cl^-}$.

Dans un Mémoire ultérieur nous indiquerons les conductibilités ioniques équivalentes limites des anions et des cations monovalents dont nous avons étudié les sels par conductimétrie. Compte tenu de l'originalité de la méthode de Baca et Hill, nous estimons qu'il est encore nécessaire de vérifier nos premiers résultats de nombres de transport en modifiant, d'une part les paramètres de notre cellule et, d'autre part, en ne nous limitant pas à la seule étude du chlorure de lithium.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) C. Atlani, J. C. Justice, M. M. Quintin et J. E. Dubois, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 180.
(2) J. F. Normant et H. Deshayes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1001.
(3) H. Brusset, P. Delvalle, J. Garcin et P. Rajaonera, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3800.
(4) R. M. Fuoss et E. Hirsch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1013.
(5) C. Moliton, *Thèse de 3e cycle*, Poitiers, juillet 1972.
(6) G. Jones et B. C. Bradshaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 1780.
(7) J. Y. Gal et T. Yvernault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2770.
(8) R. M. Fuoss et F. Accascina, *Electrolytic conductance*, Interscience Publishers, New-York, 1959, p. 195.
(9) M. F. Justice, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1967.
(10) G. Baca et R. D. Hill, *J. Chem. Educ.*, 47, 1970, p. 235.
(11) J. Y. Gal, *Thèse d'État*, Limoges, 1972.
(12) M. Della Monica, D. Masciopinto et G. Tessari, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1970, p. 2872.

Laboratoire de Chimie générale et analytique,
U. E. R. des sciences de Limoges,
123, rue Albert-Thomas,
87100 Limoges,
Haute-Vienne.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la dépendance angulaire des couplages hyperfins isotropes de noyaux β dans des radicaux π.* Note (*) de MM. **Daniel Bahier** et **Jean Maruani**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre, par des calculs INDØ systématiques, que la formule exprimant le couplage hyperfin isotrope d'un noyau situé en position β d'un atome porteur d'une densité de spin ρ^π doit être corrigée par un déphasage qui dépend essentiellement de la dissymétrie des substituants géminaux du noyau. On rend compte des déphasages par un modèle de couplages linéaires entre les densités de spin ρ^s sur le noyau considéré et les substituants.

1. Introduction. — La mesure des couplages hyperfins d'un radical libre peut fournir des informations sur sa structure quand on connaît la façon dont ils dépendent de celle-ci. Pour les radicaux à électrons π dont le modèle est présenté sur la figure, divers auteurs [(1), (2)] ont proposé une relation simple entre l'angle de conformation θ, la densité de spin ρ^π sur le carbone trigonal et le couplage isotrope a du proton β :

(1) $$a(\theta) = \rho^\pi (Q'_0 + Q'_2 \cos^2\theta) = B'_0 + B'_2 \cos^2\theta, \qquad B'_0 \ll B'_2.$$

Il a ultérieurement été montré [(3), (4)] que l'origine du terme angulaire est dans une combinaison de délocalisation et de polarisation de spin π-π et celle du terme résiduel, dans la polarisation de spin π-σ. La relation (1) a été vérifiée avec précision sur le radical $CH_3\dot{C}HCOOH$ étudié à deux températures limite (5) mais en général [(1), (6)] l'insuffisance des données ne permet guère que d'extraire θ de a, pour des séries homogènes, à l'aide de l'expression approchée

(2) $$a(\theta) = \rho^\pi (Q''_2 \cos^2\theta) = B''_2 \cos^2\theta.$$

Il nous a paru souhaitable d'étudier les conditions de validité de ces relations, par une méthode de calcul appropriée, sur des structures radicalaires diverses.

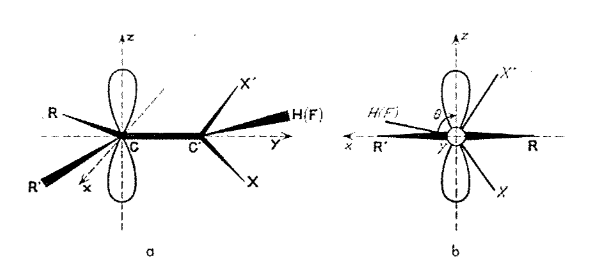
2. Calculs et interprétation. — Nous avons employé la méthode INDØ sans projection [(7), (8)] pour calculer les densités de spin sur les orbitales atomiques, de 10 en 10° dans un intervalle complet d'angles, pour les structures radicalaires suivantes : $\dot{C}H_2CH_3$, $\dot{C}H_2CH_2(CN)$, $\dot{C}H_2CH_2(CHO)$, $\dot{C}H_2CH_2(CH_3)$, $\dot{C}H_2CH_2(NH_2)$, $\dot{C}H_2CH_2(OH)$, $\dot{C}H_2CH_2F$, $\dot{C}HFCH_2F$, $\dot{C}F_2CH_2F$, $(\dot{C}H_2)_2CCH_2F$, $\dot{C}H_2CHF(CN)$, $\dot{C}H_2CHF(CH_3)$, $\dot{C}H_2CHF(NH_2)$, $\dot{C}H_2CHF_2$, $\dot{C}H_2CF_3$. On a utilisé des distances et des angles proches de grandeurs étalon et conformes à la symétrie approchée des systèmes. Lorsqu'un substituant sur le méthyle introduisait un angle de conformation supplémentaire, on a donné à ce dernier un petit nombre

de valeurs conventionnelles. Les couplages hyperfins isotropes sont en première approximation proportionnels aux densités de spin sur les orbitales *s* centrées sur les noyaux considérés : $a_i(\theta_i) \propto \rho_i^s(\theta_i)$.

Le résultat majeur de ces calculs est que les extrémums d'un couplage n'apparaissent quand le noyau est dans les plans $z\,CC'$ ou $x\,CC'$ (*voir* la figure) que lorsque ces plans sont des éléments de symétrie pour ces configurations. Ceci nous a conduits à proposer la relation modifiée

(3) $$a(\theta) = \rho^\pi [Q_0 + Q_2 \cos^2(\theta - \varphi)] = B_0 + B_2 \cos^2(\theta - \varphi),$$

où B_0, B_2 et φ sont indépendants de θ et ρ^π est la moyenne des $\rho^\pi(\theta)$. La méthode des moindres carrés permet d'obtenir les meilleures valeurs



Structure radicalaire étudiée.

Dans nos calculs, R et R' sont H, F ou CH_3 et X et X' sont H ou un groupement électrophile isoélectronique à F ou un groupement nucléophile simple. Par convention le noyau considéré « voit » (comme en *b*) l'hydrogène ou, à défaut, le groupement le moins électrophile ou le plus nucléophile à sa droite (l'angle φ a le signe opposé dans la convention inverse). Quand X = NH_2, le plan du NH_2 reste dans le plan CC'N au cours des rotations.

des B et de φ pour une série complète d'orientations d'un même radical. Le tableau donne les valeurs déduites pour les Q dans les formules (2), (1) et (3) ainsi que les écarts moyens correspondants E pour quelques structures représentatives.

L'expression (3) peut aussi s'écrire

(4) $$a(\theta) = A_0 + A_2^c \cos 2\theta + A_2^s \sin 2\theta,$$

où A_0, A_2^c et A_2^s sont des fonctions simples de B_0, B_2 et φ. Ceci n'est autre que le début du développement en série de Fourier d'une fonction de période π (*voir* la figure). On peut alors se demander quelle serait la diminution des écarts produite par une extension du développement telle que

(5) $$a(\theta) = A'_0 + A'^c_2 \cos 2\theta + A'^s_2 \sin 2\theta + A'^c_4 \cos 4\theta + A'^s_4 \sin 4\theta.$$

Le tableau fournit les coefficients pondérés, $P = A/\rho^\pi$, calculés par la méthode des moindres carrés et les écarts moyens correspondants E.

TABLEAU

Constantes et écarts en gauss, **angles** φ en degrés. L'examen des *écarts* permet d'estimer le degré de validité des approximations successives. La loi angulaire apparaît également vérifiée pour les fluors, pour lesquels un facteur de l'ordre de 1/4 semble toutefois nécessaire pour reproduire les résultats expérimentaux ([9]). Ceci pourrait provenir de ce que l'optimisation du coefficient de proportionnalité des a aux ρ ([10]) a été faite exclusivement sur un nombre restreint de fluors α, alors que la contribution des orbitales 1 s négligées, *implicitement comprise dans ce coefficient empirique*, peut être très différente pour les fluors α et β.

	$.CH_2CH_3$	$.CH_2CH_2NH_2$	$.CH_2CH_2F$		$.CH_2CHFNH_2$		$.(CH_3)_2CCH_2F$	
ρ^{π}	0,9196	0,9263	0,9298		0,9367		(—) 0,2563	
			H	F	H	F	H	F
Q''_2	60,59	57,41	54,44	230,99	48,76	202,66	47,29	231,00
E''	*1,35*	*2,50*	*4,37*	*0,69*	*2,94*	*11,47*	*4,18*	*14,05*
Q'_0	2,38	1,84	2,53	1,02	0,81	—0,51	4,36	24,29
Q'_2	57,52	55,06	51,18	229,67	47,72	203,32	41,66	199,66
E'	*0,05*	*2,27*	*4,13*	*0,38*	*2,91*	*14,47*	*3,37*	*2,84*
Q_0	2,38	1,65	1,84	1,02	0,44	—2,66	3,79	24,29
Q_2	57,52	55,46	52,57	229,67	48,46	207,61	42,80	199,66
φ	**0,00**	**—3,41**	**—6,59**	**0,00**	**—5,00**	**—5,84**	**—6,62**	**0,00**
E	*0,05*	*0,09*	*0,26*	*0,38*	*0,22*	*0,44*	*0,10*	*2,84*
P_0	31,14	29,37	28,12	115,86	24,67	101,15	25,19	124,12
P_2^c	28,76	27,53	25,59	114,84	23,86	101,66	20,83	99,83
P_2^s	0,00	—3,29	—5,99	0,00	—4,21	—21,01	—4,90	0,00
$E_3 = E$.	*0,05*	*0,09*	*0,26*	*0,38*	*0,22*	*0,44*	*0,10*	*2,84*
P'_0	31,14	29,37	28,12	115,83	24,67	101,12	25,19	123,93
P'^c_2	28,75	27,53	25,59	114,79	23,87	101,60	20,83	99,46
P'^s_2	0,00	—3,29	—5,99	0,00	—4,21	—21,01	—4,90	0,00
P'^c_4	0,07	0,04	—0,04	0,52	—0,10	0,59	0,01	3,92
P'^s_4	0,00	0,11	0,38	0,00	0,30	—0,10	0,14	0,00
E_5	*0,00*	*0,02*	*0,01*	*0,03*	*0,02*	*0,04*	*0,01*	*0,31*
$\tilde{Q}_0$	2,37	1,61	1,84	1,72	0,43	—2,01	3,74	26,79
$\tilde{Q}_2$	57,53	55,45	52,56	228,20	48,46	207,05	42,88	197,50
$\tilde{\varphi}$	**0,00**	**—3,41**	**—6,58**	**0,00**	**—4,99**	**—5,91**	**—6,66**	**0,00**
$\tilde{E}$	*0,06*	*0,09*	*0,26*	*0,98*	*0,22*	*1,45*	*0,11*	*5,35*

Il est possible de rendre compte du déphasage introduit par la formule (3) sans faire intervenir de résultats intermédiaires des calculs. Le rôle joué par certaines intégrales bicentriques dans l'établissement de formules de ce type suggère de coupler les relations habituelles :

$$\rho_i^{\pi}(\theta_i) = \rho^{\pi}(q'_{0i} + q'_{2i}\cos^2\theta_i),$$

suivant le système linéaire

$$(6) \qquad \rho_i^{\pi}(\theta_i) = \rho^{\pi}(q_{0i} + q_{2i}\cos^2\theta_i) + \sum_{j \neq i} q_{ij}\,\rho_j^{\pi}(\theta_j) \qquad (i, j = 1, 2, 3).$$

Les solutions de ce système s'écrivent

$$\rho_i^\pi(\theta_i) = \frac{\rho^\pi \Delta_i(\theta_i)}{\Delta},$$

où Δ_i peut se mettre sous la forme

$$\Delta_i(\theta_i) = \delta_i + h_i \cos 2\varphi_i \cos 2\theta_i + h_i \sin 2\varphi_i \sin 2\theta_i,$$

δ_i, h_i et φ_i dépendant, ainsi que Δ, des q_i. Cette expression est analogue à l'expression (4). La méthode des moindres carrés permet de déterminer les meilleurs q_i dans les relations (6) à partir des $\rho(\theta)$ fournis par INDØ. Les constantes $\tilde{Q}_0$, $\tilde{Q}_2$ et $\tilde{\varphi}$ correspondant à ce modèle s'en déduisent. Le tableau montre un très bon accord avec les constantes « phénoménologiques ».

3. Conclusions. — La formule exprimant la dépendance conformationnelle de certains couplages hyperfins a été corrigée par un déphasage attribué à la dissymétrie des substituants géminaux du noyau. Quoique généralement faibles, les déphasages calculés, qui ne peuvent être mesurés dans des expériences simples du fait de la surabondance des constantes, aggravent encore l'incertitude sur les conformations déduites de couplages hyperfins par des expressions approchées.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* (Londres), 1959, p. 277.
(2) C. Heller et H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1535.
(3) D. Lazdins et M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 1600.
(4) Z. Luz, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 4186.
(5) A. Horsfield, J. R. Morton et D. H. Whiffen, *Mol. Phys.*, 4, 1961, p. 425.
(6) H. Fischer, *Tables de Landolt-Börnstein*, II, 1, Springer-Verlag, Berlin, 1965.
(7) J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 2026.
(8) D. L. Beveridge et P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 5532.
(9) M. Iwasaki, in *Fluorine Chemistry Reviews*, 5, Marcel Dekker Inc., New-York, 1971.
(10) J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Dobosh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4201.

Centre de Mécanique ondulatoire appliquée,
23, *rue du Maroc,*
75019 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de la stabilité thermique du propionate de magnésium dihydraté.* Note (*) de M[lle] **Éliane Ranchoux**, MM. **François Charbonnier** et **Jean Gauthier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le propionate de magnésium dihydraté est un sel nouveau. Le milieu acide est nécessaire à la cristallisation d'un composé stœchiométrique, qui tend à s'effleurir rapidement. Son diagramme X est déterminé. Sous l'action de la chaleur, l'eau part en une fois. Le sel anhydre, d'abord amorphe aux rayons X, cristallise ensuite, puis se décompose aussitôt de façon complexe en laissant un résidu d'oxyde et de carbonate.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude physicochimique des propionates alcalinoterreux. Pour le magnésium, la littérature ne cite qu'un hydrate : le monohydrate [1].

Préparation du dihydrate. — Parmi divers modes de préparation utilisés, le suivant a donné de bons résultats : sur un excès d'acide, énergiquement agité, à 60°C, on fait réagir le carbonate ajouté par petites quantités. La solution obtenue est concentrée au bain de sable, puis refroidie à 3°C, dès l'apparition d'une pellicule en surface. Le dihydrate se dépose sous forme de petits cristaux transparents, qu'il faut sécher rapidement pour éviter leur efflenrissement à l'air. On y a dosé le magnésium (complexométrie avec l'EDTA), l'anion propionate (passage d'une masse donnée, en solution, sur une résine échangeuse de cations, « Amberlite » I. R. 120, et dosage de l'acide libéré) et l'eau (séchage à l'étuve jusqu'à poids constant). Les résultats sont les suivants :

	Trouvé (%)	(*)
Mg	11,78	11,77
$CH_3CH_2CO_2^-$	71,00	70,78
H_2O	17,39	17,45

(*) Calculé (%) pour $Mg(CH_3CH_2CO_2)_2$, 2 H_2O

Voici les distances réticulaires déduites du diagramme de poudre, obtenu en chambre Debye-Scherrer, de 360 mm de circonférence, avec un diffractomètre « Philips » PW 1030, radiation Cu K_α, montage de Straumanis (tableau I).

Des travaux sont en cours pour déterminer le système cristallin, qui est probablement triclinique.

TABLEAU I

d (Å)	I	d (Å)	I
11,65	FF	4,61	F
9,77	m	4,54	F
9,06	FF	4,36	m
7,39	m	4,29	F
6,71	m	4,20	m
6,19	f	4,06	F
5,99	ff	3,96	F
5,57	f	3,88	f
5,42	ff	3,81	m
5,04	fff	3,70	F
4,98	m	3,41	f
4,80	f	3,37	m

STABILITÉ THERMIQUE. — Elle a été étudiée à l'aide d'une thermobalance Adamel-Chevenard à enregistrement graphique et d'un microanalyseur thermique différentiel « B. D. L. » licence C. N. R. S., à l'air ou sous atmosphère inerte d'azote, toujours à la pression atmosphérique.

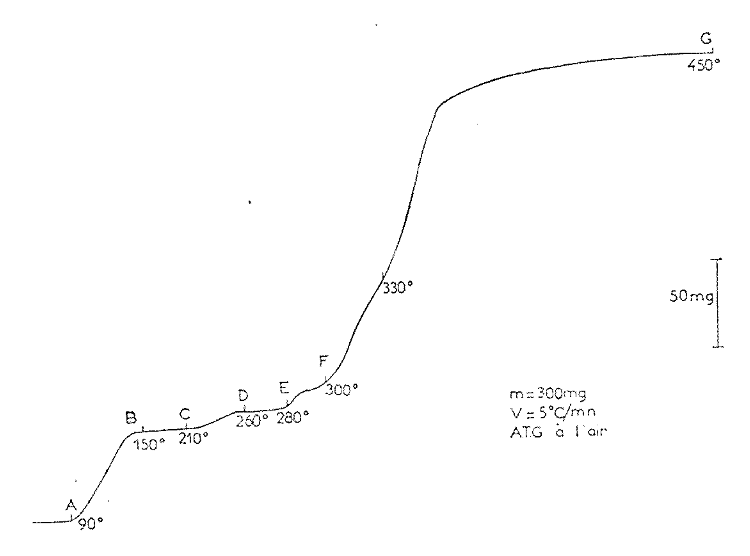


Fig. 1

1. A l'air ou en milieu inerte, le tracé d'analyse thermogravimétrique est le même (*fig.* 1). L'eau s'élimine en une seule fois, quelle que soit la vitesse de chauffe (perte AB). On ne retrouve donc pas un monohydrate intermédiaire. La phase obtenue est totalement amorphe aux rayons X. L'enthalpie de déshydratation déduite de la courbe d'analyse thermogravimétrique vaut — 28 kcal.mole^{-1}, en accord avec Le Van My [2].

Le sel anhydre se réhydrate facilement au contact de la vapeur d'eau saturée.

On observe ensuite une perte de poids CD (3,5 à 4 %), enfin une perte EG (62 à 65 %). Le résidu final est l'oxyde de magnésium (avec un peu de carbonate).

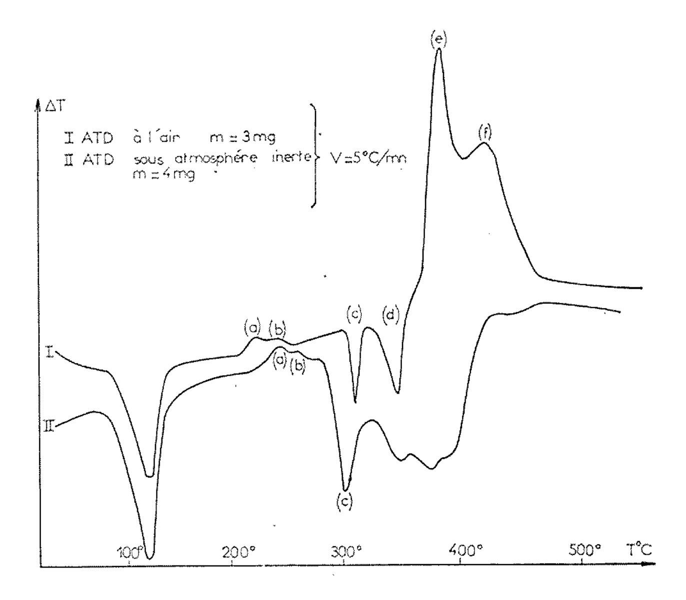


Fig. 2

2. Sur le tracé d'analyse thermique différentielle (*fig.* 2) après le pic de déshydratation, on observe, à l'air, deux petits massifs exothermiques contigus *a* et *b*, puis deux pics endothermiques aigus *c* et *d*, enfin deux pics exothermiques importants *e* et *f*. Sous atmosphère inerte, les pics *d*, *e*, *f* sont remplacés par un seul pic endothermique très large et irrégulier.

Interprétation. — Le pic *a* correspond sans doute à la cristallisation du sel anhydre dont le diagramme de poudre est différent de celui du dihydrate. Les principales distances réticulaires, en angströms, sont les suivantes (produit trempé à l'air, après le pic *a*) :

Tableau II

d (Å)	I	*d* (Å)	I
13,6	FF	9,5	F
12,8	m	7,2	m
11,7	FF	3,9	m
10,6	FF	3,65	m

Au pic *b*, on peut associer, sur la courbe d'A.T. G., la perte CD qui s'accompagne d'une émission de vapeurs acides. La réaction correspond à la formation du composé basique de formule 4 Mg $(CH_3CH_2COO)_2$, MgO décrit par L. Walter-Lévy et I. Soleilhavoup [3]. En effet, entre 250 et 300°C, les raies du sel basique apparaissent progressivement et les distances interplanaires observées sont en bon accord avec celles publiées par les auteurs précédents (tableau III).

TABLEAU III

d (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I
11,99.........	FF	5,23.........	f	3,98.........	F
11,55.........	FF	4,86.........	f	3,75.........	F
8,23.........	F	4,42.........	m	3,58.........	m
6,04.........	F	4,16.........	f	3,43.........	m
5,82.........	F				

La transformation en sel basique n'est pas totale, contrairement à ce que M. A. Bernard et F. Busnot ont observé dans le cas de l'acétate [4], et seule une petite partie du sel neutre la subit. Nous n'avons pas pu obtenir le sel basique par transformation complète du sel neutre maintenu à 250°C.

Les deux pics endothermiques aigus *c* et *d* s'observent entre 300 et 350°C. Le second est visible surtout à l'air. *c* caractérise la fusion du sel neutre anhydre [5], tandis que *d* peut être celle du sel basique, à une température légèrement plus élevée.

La décomposition commence en même temps que la fusion (perte EF sur la courbe d'A. T. G.). Elle est très exothermique à l'air et endothermique sous atmosphère inerte. Parmi les produits volatils émis, on trouve la diéthyl-cétone caractérisée par chromatographie en phase vapeur. Le résidu final, blanc, est un mélange d'oxyde et de carbonate de magnésium, caractérisés par radiocristallographie, spectrophotométrie d'absorption infrarouge, et analyse chimique.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

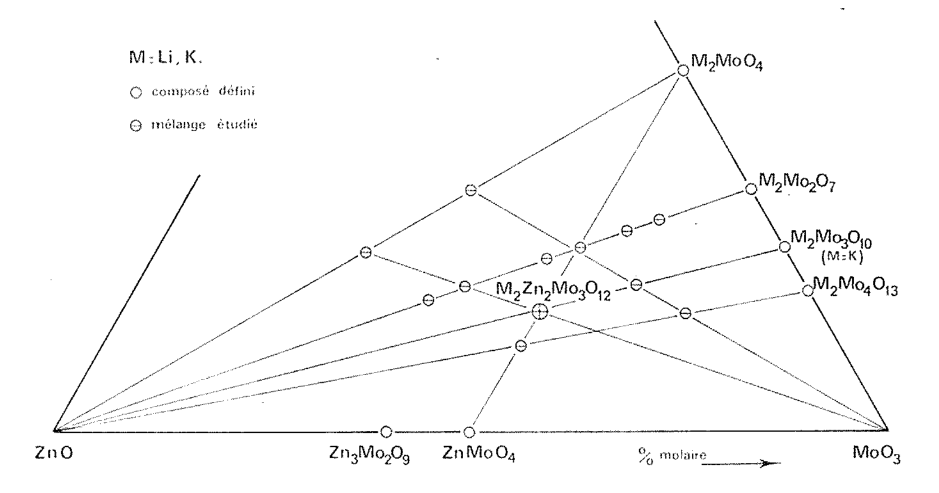
(1) RENARD, *Comptes rendus*, 104, 1887, p. 915; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 47, 1887, p. 957.
(2) LE VAN MY, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 125.
(3) L. WALTER-LÉVY et I. SOLEILHAVOUP, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 614.
(4) M. A. BERNARD et F. BUSNOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2000.
(5) IWANOW, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 43, 1928, p. 447.

Synthèse minérale,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
Université Claude Bernard,
Lyon I,
69621 Villeurbanne,
Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques molybdates de formule* $M^I_2Zn_2Mo_3O_{12}$. Note (*) de Mlle **Catherine Gicquel**, MM. **Michel Mayer**, **Guy Perez** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude partielle des systèmes M^I_2O-ZnO-MoO_3 (M^I = Li, K) a permis de mettre en évidence deux espèces nouvelles. Il s'agit de molybdates de formule $M^I_2Zn_2Mo_3O_{12}$ cristallisant dans les systèmes orthorhombique pour M^I = Li (a = 5,092 Å, b = 10,434 Å, c = 17,548 Å) et monoclinique pour M^I = K (a = 6,979 Å, b = 8,970 Å, c = 20,595 Å, β = 111,16°).

Dans une Note précédente ([1]), deux composés $Na_2ZnMo_2O_8$ et $Na_2Zn_2Mo_2O_9$ avaient été isolés lors de l'étude du binaire $Na_2Mo_2O_7$-ZnO. Les diagrammes de poudre des produits obtenus après fusion des mélanges correspondant aux compositions stœchiométriques présentaient toujours



des raies de diffraction non indexables. Cependant les monocristaux isolés avaient conduit à cette première formulation. L'investigation a été reprise en se plaçant dans un domaine limité du ternaire M_2O-ZnO-MoO_3; la zone étudiée se limite actuellement au triangle M_2MoO_4-ZnO-MoO_3 (*fig.*).

L'étude radiocristallographique sur monocristal est réalisée sur une chambre de Weissenberg. Les diagrammes de poudre sont effectués sur une chambre Guinier-de Wolff.

Nous avons préparé différents mélanges à partir des molybdates $M^I_2MoO_4$, $ZnMoO_4$ et des oxydes MoO_3 et ZnO (*fig.*). Les composés $M^I_2Zn_2Mo_3O_{12}$ peuvent être obtenus pour le rapport molaire stœchiométrique :

$$M_2O/ZnO/MnO_3 = 1/2/3.$$

Toute variation dans la teneur des constituants conduit à la présence de deux ou trois phases.

TABLEAU I

I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$	I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$
10...	9,02	8,97	0 1 1	20...	2,786	2,785	1 1 5
35...	8,75	8,77	0 0 2	25...	2,580	2,578	1 3 3
30...	5,211	5,217	0 2 0	35...	2,551	2,551	2 0 0
25...	5,092	5,102	0 1 3	20...	2,440	{ 2,445	2 0 2
50...	4,491	4,484	0 2 2			{ 2,437	0 1 7
50...	4,458	4,428	1 1 1	10...	2,384	2,381	2 1 2
50...	3,573	3,568	1 2 1	10...	2,268	2,269	2 2 1
20...	3,411	3,412	0 3 1	50...	2,241	{ 2,244	1 4 2
80...	3,361	3,358	0 2 4			{ 2,241	0 4 4
85...	3,330	3,326	0 1 5	20...	2,197	{ 2,198	1 1 7
38...	3,097	3,093	1 2 3			{ 2,193	0 0 8
100...	2,996	2,989	0 3 3	8...	2,130	2,131	2 2 3
35...	2,928	2,924	0 0 6	10...	2,056	{ 2,061	2 0 5
20...	2,832	2,834	1 3 1			{ 2,054	2 3 0

Le composé $Li_2Zn_2Mo_3O_{12}$ est isolé par refroidissement lent du liquide; des aiguilles monocristallines ou maclées se forment. La symétrie est orthorhombique et les paramètres de la maille sont :

$$a = 5,092\ \text{Å};\qquad b = 10,434\ \text{Å};\qquad c = 17,548\ \text{Å}.$$

Les diagrammes de Laüe montrent, en effet, la présence de trois miroirs perpendiculaires. Ces paramètres ont été affinés par une méthode de moindres carrés sur ordinateur « IBM » 360/44. L'indexation du diagramme de poudre conduit au tableau I. Les distances réticulaires observées sont corrigées par la méthode de l'étalon interne. L'examen des diagrammes de Weissenberg conduit, pour les indices de Miller des diverses familles de plans, aux règles d'existence suivantes :

hkl : sans condition;
$h0l$: sans condition;
$0kl$: $k+l=2n$;
$hk0$: $h=2n$.

Ces conditions sont compatibles avec les groupes spatiaux P nma, D_{2h}^{16} et P $n\,2_1\,a$, C_{2v}^{9}. Les densités mesurée (4,40) et calculée (4,38) impliquent quatre motifs $Li_2Zn_2Mo_3O_{12}$ par maille. Ce composé est isotype du molybdate double $Li_2Fe_2^{II}(MoO_4)_3$ décrit par différents auteurs [(2), (3)].

Cette étude permet de mettre en doute nos premières conclusions (1) pour le composé du sodium donné avec une formule $Na_2ZnMo_2O_8$.

Le composé $K_2Zn_2Mo_3O_{12}$ cristallise par refroidissement du liquide dans le système monoclinique avec les paramètres suivants :

$$a = 6,979\ \text{Å};\qquad b = 8,970\ \text{Å};\qquad c = 20,595\ \text{Å};\qquad \beta = 111,16^{\circ}.$$

Les seules conditions d'existence des réflexions sont les suivantes :

$h0l$: $l=2n$;
$0k0$: $k=2n$.

TABLEAU II

I/I_0	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$
35...	9,604	9,603	0 0 2
100...	8,133	8,127	0 1 1
70...	6,602	6,608	1 0 $\bar{2}$
70...	6,505	6,508	1 0 0
20...	5,500	5,507	1 1 $\bar{1}$
20...	5,321	5,320	1 1 $\bar{2}$
20...	5,211	5,211	0 1 3
20...	4,818	4,816	1 1 $\bar{3}$
50...	4,766	4,773	1 0 $\bar{4}$
20...	4,654	4,662	1 0 2
60...	4,492	4,485	0 2 0
60...	4,046	4,063	0 2 2
20...	3,775	3,773	1 2 $\bar{1}$
60...	3,659	3,653	1 1 $\bar{5}$
10...	3,580	3,586	1 1 3
60...	3,524	3,527	1 2 $\bar{3}$
60...	3,490	3,489	2 0 $\bar{2}$
25...	3,392	3,399	1 0 $\bar{6}$
50...	3,329	3,332	1 0 4
70...	3,264	3,267	1 2 $\bar{4}$
80...	3,246	3,251	2 1 $\bar{2}$
50...	3,200	3,201	0 0 6
50...	3,123	3,123	1 1 4
80...	3,097	3,100	2 1 $\bar{4}$
35...	3,056	3,059	2 1 0
80...	3,010	3,014	0 1 6
60...	2,952	{ 2,954	0 3 1
		{ 2,948	1 2 3
80...	2,914	2,917	0 2 5
20...	2,873	2,873	2 1 1
20...	2,855	2,855	{ 0 3 2
			{ 2 0 $\bar{6}$
50...	2,786	{ 2,791	2 0 2
		{ 2,790	1 1 $\bar{7}$
50...	2,722	{ 2,724	1 3 $\bar{2}$
		{ 2,720	2 1 $\bar{6}$
50...	2,716	{ 2,718	2 2 $\bar{1}$
		{ 2,717	1 3 0
10...	2,674	2,674	1 2 4
25...	2,631	{ 2,636	1 3 1
		{ 2,634	2 2 0
25...	2,537	2,538	0 3 4
20...	2,513	{ 2,517	1 3 2
		{ 2,513	2 2 1
25...	2,473	2,474	1 1 $\bar{8}$
25...	2,460	{ 2,456	1 2 $\bar{7}$
		{ 2,455	2 1 3

Elles correspondent au groupe d'espace P $2_1/c$, C^5_{2h}. Les densités ($d_{mes} = 3,80$ et $d_{calc} = 3,80$) sont en bon accord avec quatre motifs $K_2Zn_2Mo_3O_{12}$. Les distances réticulaires indicées sont portées au tableau II.

La substitution du zinc par un autre métal divalent (Cd, Ni, Co, etc.) ou du molybdène par le tungstène conduit à la formation de nombreuses phases nouvelles, certaines sont isotypes des composés du zinc, leur étude structurale est en cours.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) S. LAUNAY, C. GICQUEL et R. BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 891.
(2) R. F. KLEVTSOVA et S. A. MAGARILL, *Kristallografiya*, 15, (4), 1970, p. 710.
(3) P. V. KLEVTSOV, *Kristallografiya*, 15, (4), 1971, p. 682.

Laboratoire de Chimie minérale et structurale,
Faculté des Sciences et Techniques,
Université de Rouen,
76130 Mont-Saint-Aignan,
Seine-Maritime.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système* SnS_2-PbS. *Structure cristalline de* $PbSnS_3$. Note (*) de MM. **Jean-Claude Jumas, Michel Ribes, Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système SnS_2-PbS a permis de mettre en évidence une seule phase cristalline nouvelle de formule $PbSnS_3$, dont la structure détaillée a été résolue par isotypie avec celle de Sn_2S_3. Un sulfoséléniure $PbSnSeS_2$ a aussi été isolé.

Aucune étude détaillée systématique n'a été consacrée à ce système à notre connaissance. Il faut cependant noter que dans le cadre d'une étude générale ayant pour but de préparer des sulfures doubles, dérivés de SnS_2, de formule $M^{II}_2Sn^{IV}S_4$, L. C. D. Bok et J. C. A. Boeyens [1], travaillant à des températures de 400-500°C pour des temps de traitement de deux semaines, obtiennent un mélange de sulfures binaires dans le cas où M = Pb.

Nous avons donc entrepris l'étude de ce système disulfure d'étain-sulfure de plomb.

1. Binaire SnS_2-PbS. — Le sulfure de plomb PbS a été préparé en traitant une solution aqueuse de nitrate de plomb par l'hydrogène sulfuré, le disulfure d'étain SnS_2 par réaction de transport à partir du disulfure d'étain amorphe trouvé dans le commerce. Dans ce cas l'agent de transport est l'iode et les températures extrêmes 600-500°C.

Les réactions entre les deux sulfures sont effectuées dans des tubes de verre ou de silice scellés sous vide, dans un domaine de températures compris entre 400 et 800°C pour des temps de traitement et des rapports PbS/SnS_2 variables. Les produits de réactions sont étudiés par analyse thermique différentielle et analyse radiocristallographique. Le recoupement des résultats obtenus à l'aide de ces deux méthodes montre qu'il existe dans ce système une seule phase à fusion non congruente (température de décomposition 740 ± 5°C) de composition 1 PbS, 1 SnS_2 à laquelle nous pouvons attribuer la formule $PbSnS_3$.

2. Structure cristalline de $PbSnS_3$. — L'étude structurale de $PbSnS_3$ a été conduite sur monocristal. Les monocristaux sont préparés par chauffage à 700°C du mélange 1 PbS, 1 SnS_2. Ils se présentent sous la forme de prismes noirs à base parallélogramme.

Dans une étude préliminaire nous avons déterminé les dimensions de la maille et les groupes d'espaces possibles (tableau I). Les valeurs des paramètres ont été affinées à l'aide de diagrammes de diffraction X sur

TABLEAU I

	Système cristallin et groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Z	$\rho_{mes}^{20^\circ}$ (g/cm³)	$\rho_{calc.}$ (g/cm³)
$PbSnS_3$	Orthorhombique P nma	8,738 (3)	3,792 (3)	14,052 (5)	4	5,96	6,01
Sn_2S_3 (²)	Orthorhombique P nma	8,864 (6)	3,747 (1)	14,020 (9)	4	4,87	4,76
$PbSnSeS_2$ ...	Orthorhombique P nma	8,902 (3)	3,840 (3)	14,197 (5)	4	6,41	6,43

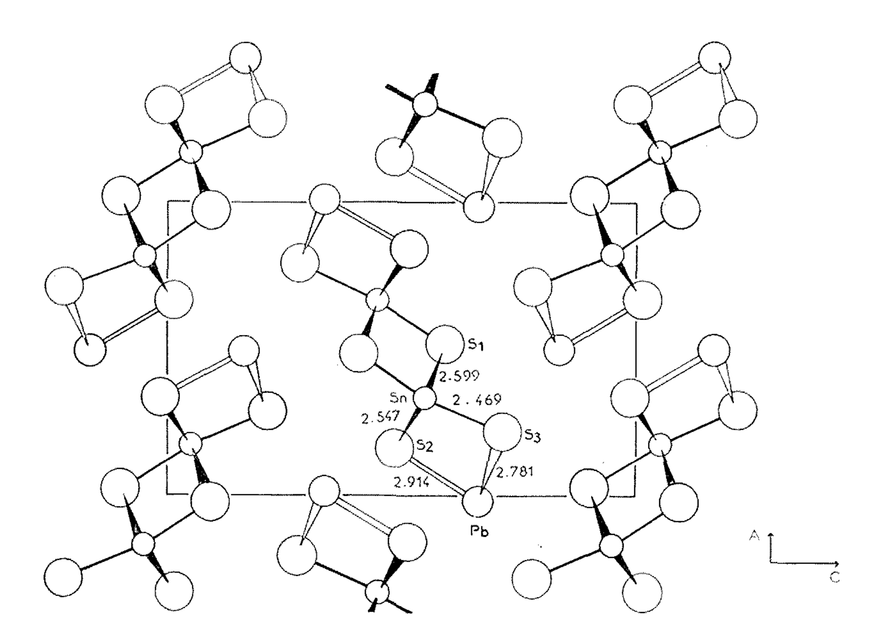
TABLEAU II

d_{mes}	d_{calc}	$h\ k\ l$	I_m	d_{mes}	d_{calc}	$h\ k\ l$	I_m
7,4181.....	7,4204	1 0 1	<5	2,2585.....	2,2622	1 0 6	30
5,4800.....	5,4755	1 0 2	20		2,2579	0 1 5	
4,3708.....	4,3690	2 0 0	14	2,1851.....	2,1845	4 0 0	<5
4,1333.....	4,1283	1 0 3	100	2,0868.....	2,0860	4 0 2	10
3,7108.....	3,7102	2 0 2	34	2,0641.....	2,0641	2 0 6	15
3,6596.....	3,6610	0 1 1	6	2,0230.....	2,0224	3 0 5	<5
3,3731.....	3,3767	1 1 1	8	2,0051.....	2,0059	2 1 5	<5
3,2569.....	3,2594	1 0 4	12	1,9794.....	1,9798	4 0 3	6
3,1950.....	3,1949	2 0 3	12	1,9560.....	1,9565	1 0 7	8
3,1184.....	3,1174	1 1 2	20	1,9433.....	1,9427	1 1 6	<5
2,9472.....	2,9473	0 1 3	<5	1,9301.....	1,9301	3 1 4	24
2,8535.....	2,8520	3 0 1	15	1,8937.....	1,8960	0 2 0	8
2,8064.....	2,8061	2 1 1	35		1,8929	4 1 0	
2,7394.....	2,7377	2 0 4	20	1,8753.....	1,8759	4 1 1	6
2,6757.....	2,6754	1 0 5	46	1,8559.....	1,8551	4 0 4	<5
2,6511.....	2,6520	2 1 2	12	1,8259.....	1,8277	4 1 2	6
2,4726.....	2,4735	3 0 3	20	1,7891.....	1,7916	1 2 2	<5
2,3646.....	2,3636	2 0 5	8	1,7564.....	1,7565	0 0 8	25
2,3421.....	2,3420	0 0 6	33		1,7550	4 1 3	

poudre et ont permis d'indexer la totalité des raies du diagramme (tableau II). Si l'on compare ces valeurs avec celles données par D. Mootz et H. Puhl (²) (tableau I) pour le trisulfure d'étain Sn_2S_3 on peut penser que ces deux composés sont isotypes. Sur la base de cette isotypie nous avons entrepris l'étude structurale détaillée de $PbSnS_3$. Pour cela nous avons employé une chambre de Weissenberg fonctionnant en équi-inclinaison avec la radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1{,}5418$ Å). Les intensités des réflexions $h\,0\,l$-$h\,3\,l$ ont été enregistrées à l'aide de la technique des films multiples et estimées visuellement par comparaison avec une échelle d'intensité. Une fois la mise à l'échelle faite à l'aide du programme Scale (³) toutes les réflexions indépendantes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation ainsi que des erreurs dues à l'absorption à l'aide du programme Datap (⁴). Nous avons choisi comme positions atomiques

des atomes de Pb, Sn et S dans la maille de $PbSnS_3$ celles présentées par les atomes de Sn^{II}, Sn^{IV} et S dans la maille de Sn_2S_3 (2).

En fin d'affinement, tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes, la valeur du coefficient de reliabilité R converge vers 0,089 pour les 355 réflexions indépendantes utilisées. Tous ces affinements ont été menés à l'aide du programme Blok (3). Dans le tableau III nous avons rassemblé les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope.



Comme le montre la figure (projection de la structure suivant l'axe 010), où nous avons noté les principales longueurs de liaison, la structure cristalline de $PbSnS_3$ est constituée par des bandes d'octaèdres (SnS_6) dirigées suivant l'axe *b*. Chacune de ces bandes est formée de deux chaînes d'octaèdres. Ces deux chaînes sont liées l'une à l'autre par la mise en commun de deux arêtes des octaèdres qui la constitue.

Tableau III

	x/a	*y/b*	*z/c*	B (Å)
Pb	0,5063 (2)	0,75	0,1729 (2)	2,54 (4)
Sn	0,1685 (3)	0,25	0,0524 (3)	1,54 (5)
S_1	—0,0167 (9)	0,75	0,1048 (9)	1,14 (16)
S_2	0,3387 (10)	0,75	—0,0063 (9)	1,27 (16)
S_3	0,2827 (11)	0,25	0,2132 (10)	1,56 (18)

A l'intérieur de chaque chaîne les octaèdres sont reliés entre eux par une arête. Les atomes de plomb se situent alors en bordure de ces bandes et sont reliés à trois atomes de soufre voisins.

D'après les travaux de Z. M. Latypov et coll. [5] sur le système $SnSe_2$-PbSe nous savons qu'un tel composé ne peut exister avec le sélénium. Nous avons alors essayé de synthétiser les sulfoséléniures en étudiant les mélanges 1 PbS, 1 $SnSe_2$ et 1 PbSe, 1 SnS_2. Si dans le premier cas nous n'avons pas obtenu de résultat nous avons pu préparer $PbSnSeS_2$. Ce composé s'avère parfaitement isotype de $PbSnS_3$ et Sn_2S_3 (tableau I) et la détermination de sa structure cristalline est en cours d'achèvement. La discussion de ces différents résultats va faire l'objet d'un mémoire plus détaillé.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) L. D. C. Bok et J. C. A. Boeyens, *J. S. Afr. Chem. Inst.*, 10, 1957, p. 49.
(2) D. Mootz et H. Puhl, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 471.
(3) W. C. Hamilton, J. S. Rolett et R. A. Sparks, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 129.
(4) Modifiés au Laboratoire de Chimie minérale C par M. E. Philippot. *Datap* a été écrit à l'origine par P. Coppens, L. Liserowitz et D. Rabinovitch, *Blok* par Gantzel, Sparks et Trueblood.
(5) Z. M. Latypov, V. P. Savel'ev, I. S. Aver'yanov et A. S. Ul'danov, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Neorg. Mater., 7 (11), 1971, p. 2092.

Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. 314 :
Chimie des matériaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier,*
Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude comparative de la stabilité thermique des hexaborures de terres rares.* Note (*) de MM. **Jean Étourneau**, **Jean-Pierre Mercurio** et **Roger Naslain**, présentée par M. Henri Moureu.

L'utilisation de techniques de purification par fusion de zone pour obtenir des hexaborures de terres rares de très grande pureté a conduit les auteurs à l'étude préalable de leur stabilité thermique. L'évolution de deux paramètres, la volatilité du métal et la stabilité des liaisons B—B, a permis d'interpréter leur comportement thermique. La systématique proposée a été étendue aux cas des hexaborures alcalino-terreux et de potassium.

Depuis la découverte des hexaborures de type CaB_6 en 1897 par H. Moissan, peu de travaux ont été consacrés à l'étude de leur stabilité thermique [1]. L'étude des propriétés électroniques des hexaborures de terres rares effectuée au laboratoire, nécessitait l'emploi de matériaux de très grande pureté. L'utilisation de techniques de purification par fusion de zone nous a conduits à préciser leur stabilité thermique. Il était tentant d'en proposer une interprétation simple analogue à celle que nous avons donnée récemment pour les tétraborures [2]. Dans un but de systématisation nous l'avons étendue aux cas des hexaborures alcalino-terreux et de potassium.

Les hexaborures de terres rares ont été préparés par réduction borothermique des oxydes Ln_2O_3 ou LnO_2. La réaction a été effectuée sous vide de 10^{-6} Torr dans un large domaine de température (1500-2 400°C) à l'aide d'un dispositif décrit antérieurement [3]. La méthode a été appliquée à toutes les terres rares sauf le thulium et le lutécium.

Les hexaborures LaB_6, CeB_6, PrB_6, NdB_6, SmB_6, EuB_6 et YbB_6 peuvent être obtenus avec une très grande pureté. En revanche, YB_6, GdB_6, TbB_6 et DyB_6 coexistent avec les tétraborures correspondants dans des proportions qui varient naturellement avec la température et la durée de la réaction.

La méthode de synthèse s'est révélée inefficace dans le cas des hexaborures de holmium et d'erbium, les ions Ln^{3+} correspondants étant vraisemblablement trop petits pour s'insérer dans le réseau covalent de bore. Ces résultats recoupent ceux de G. D. Sturgeon qui met en doute l'existence des hexaborures d'erbium, de thulium et de lutécium [4].

L'étude de la stabilité thermique des hexaborures, effectuée sous vide de 10^{-6} Torr entre 1500 et 2 500°C, permet de distinguer trois classes de composés :

— les phases LaB_6, CeB_6, PrB_6, NdB_6 et SmB_6 qui se subliment ou fondent sans décomposition;

— les phases EuB_6 et YbB_6 qui se dissocient par évaporation préférentielle de métal pour former :

— un résidu de bore rhomboédrique β au point de fusion, vers 2 400°C environ, dans le cas de EuB_6,

— le dodécaborure YbB_{12} de type UB_{12} dès 1650°C dans le cas de YbB_6 ;

— les phases YB_6, GdB_6, TbB_6 et DyB_6 qui se dissocient vers 1550°C pour former les tétraborures correspondants par évaporation de bore : $LnB_6 \rightarrow LnB_4 + 2\,B^{\nearrow}$.

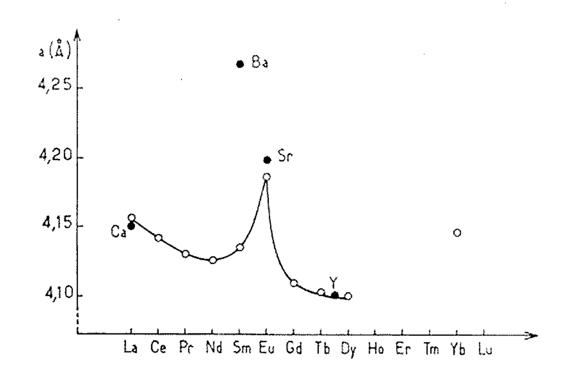


Fig. 1. — Variation du paramètre de la maille élémentaire des hexaborures étudiés.

L'interprétation des résultats obtenus peut s'effectuer à partir de deux paramètres : la tension de vapeur saturante du métal qui a d'autant plus tendance à favoriser la dissociation qu'elle est plus élevée et la stabilité des liaisons B—B au sein du réseau covalent de bore. Celles-ci sont d'autant plus fortes que le paramètre de la maille cubique est plus petit.

La structure cristalline des hexaborures cubiques de type CaB_6 est caractérisée par la présence d'un squelette tridimensionnel d'octaèdres B_6 formant des cages où s'insèrent les atomes métalliques [(3), (5), (6)].

La figure 1 donne l'évolution du paramètre : l'ion terre rare est au degré d'oxydation + III, exception faite du samarium, de l'europium et de l'ytterbium, pour lesquels l'apparition partielle ou totale du degré + II entraîne une dilatation de la maille. Celui-ci est confirmé par les mesures de susceptibilité magnétique et d'effet Mössbauer [(7) à (10)].

La figure 2 donne les tensions de vapeur saturante des éléments métalliques concernés à 1800 K (11).

Du lanthane au néodyme la très grande stabilité des hexaborures s'explique par la contraction progressive du réseau qui compense la volatilité croissante du métal. L'hexaborure de samarium SmB_6, thermiquement très stable, est le cas limite dans la mesure où la volatilité du

métal est importante, mais la maille élémentaire encore relativement petite puisqu'intermédiaire entre celles de CeB_6 et de PrB_6.

Le comportement thermique de EuB_6 et YbB_6 résulte de la volatilité élevée des métaux, mais également de la dilatation importante des mailles, donc de la fragilité des liaisons B—B. La volatilité notable de l'ytterbium explique qu'avec *un volume élémentaire voisin*, YbB_6 *soit moins* stable que LaB_6.

La dissociation des hexaborures YB_6, GdB_6, TbB_6 et DyB_6 en tétraborure avec départ de bore à 1550°C est une conséquence de la volatilité

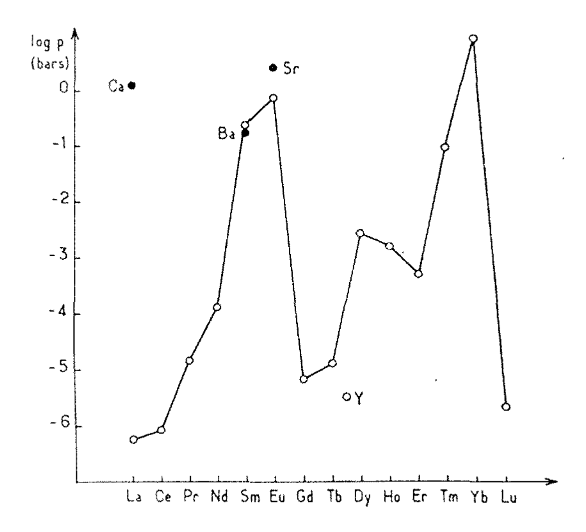


Fig. 2. — Tensions de vapeur saturante des terres rares et des alcalino-terreux à 1800 K.

du bore à cette température, mais aussi de la très grande stabilité thermique des tétraborures correspondants [(1), (2)].

L'interprétation proposée pour les phases LnB_6 peut être étendue aux hexaborures *alcalino-terreux* et de *potassium*. Ceux-ci se dissocient par évaporation du métal pour former un résidu de bore rh β, au point de fusion dans le cas de CaB_6, SrB_6, BaB_6 et dès 750°C dans celui de KB_6 [(3), (12)].

Pour un volume élémentaire voisin l'hexaborure le plus stable sera celui qui correspond au métal le moins volatil : LaB_6 est plus stable que CaB_6. Inversement pour une tension de vapeur saturante comparable du métal, l'hexaborure le plus stable sera celui qui a la maille élémentaire la plus petite : SmB_6 est effectivement plus stable que BaB_6.

Le fait que l'europium et le strontium aient une volatilité comparable et l'existence simultanée de liaisons B—B de même force expliquent que EuB_6 et SrB_6 aient un comportement thermique voisin. La disso-

ciation aisée de l'hexaborure de potassium se trouve également justifiée ($a_{KB_6} = 4{,}232$ Å, $p_K = 27$ bars à 1600 K).

Comme celle des tétraborures la stabilité thermique des hexaborures est donc liée à la fois à la stabilité des liaisons B—B du squelette covalent et à la tendance de l'élément inséré à se volatiliser.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) P. K. Smith, *Ph. D. Thesis*, University of Kansas, 1964.

(2) J. Étourneau, J.-P. Mercurio, R. Naslain et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1688.

(3) J. Étourneau, *Thèse de Doctoral ès sciences physiques*, Université de Bordeaux I, nº 285, 1970.

(4) G. D. Sturgeon et H. A. Eick, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 430.

(5) M. von Stackelberg et F. Neumann, *Z. Phys. Chem.*, B 19, 1932, p. 314.

(6) L. Pauling et S. Weinbaum, *Z. Kristallogr.*, 187, 1934, p. 181.

(7) Yu B. Paderno, S. Pokrzywnicki et Stalinski, *Phys. Stat. sol.*, 24, 1967, K 73,

(8) T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, J. P. Maita, S. A. Cooper et E. Corenzwit, *Science*, 160, 1968, p. 1443.

(9) R. L. Cohen, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 13, 1968, p. 667.

(10) J. Étourneau, J. P. Mercurio, R. Naslain et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970, p. 332.

(11) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley and Sons Inc., 1963.

(12) R. Naslan, J. Étourneau et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2529.

Service de Chimie minérale structurale,
Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33400 *Talence.*
Gironde

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'hétérocycles séléniés tétracondensés renfermant le noyau sélénophène.* Note (*) de MM. **Édouard Iteke**, **Léon Christiaens** et **Marcel Renson**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons la synthèse univoque de quatre nouveaux hétérocycles séléniés : les (1)-benzosélénolo-(3.2-*b*) (1)-benzothiophène; (1)-benzosélénolo-(3.2-*b*) (1)-benzosélénophène; oxo-1 indano-(3.2-*b*) et (2.3-*b*) (1)-benzosélénophènes. Ces derniers sont des isostères séléniés de benzofluorénones.

L'un de nous a montré récemment [1] qu'il est possible de cycliser des *o*-méthylsélénostyrènes en dérivés du benzo-(*b*) sélénophène. Nous avons généralisé cette méthode en l'appliquant à des stilbènes convenablement substitués (I) en vue d'obtenir des cycles polycondensés à deux hétérocycles (II).

Ia Br_2 pyridine

I'a

SO_2Cl_2 pyridine

Ib Br_2 pyridine

I a Z = -SCH_3
b Z = -$SeCH_3$
c Z = -H

Ic Br_2 pyridine

IIa X = S
b X = Se

Cl_2-CH-O-C_4H_9
$SnCl_4$

1. $SOCl_2$
2. $AlCl_3$

IV V III

1. $SOCl_2$
2. $AlCl_3$

A.P.P.

VI VII VIII

A.P.P.

Par condensation au sein de l'acide acétique et en présence de triéthylamine de l'acide *o*-méthylsélénophénylacétique [2] et d'un benzaldéhyde substitué en ortho par un groupement $-SCH_3$ ou $SeCH_3$ [3], on obtient, avec des rendements de l'ordre de 50 %, les acides cinnamiques (I *a*) et (I *b*). Ces derniers sont tout d'abord traités par le brome [ou le chlorure de sulfuryle pour les dérivés sulfurés [2]] au sein du chloroforme, et ensuite cyclisés par reflux dans la pyridine. Nous obtenons ainsi directement et avec des rendements de 35 % les hétérocycles (II *a*) et (II *b*).

Dans le cas de (I *a*), nous avons pu tout d'abord isoler (I' *a*) par action du brome dans la pyridine. (I' *a*) a été cyclisé en (II *a*) par réaction avec

le chlorure de sulfuryle puisqu'il est bien connu [1] que le brome ne rompt pas les liaisons $ArSCH_3$.

Nous avons pu préparer (II *a*) également, mais avec un rendement de 10 %, en réalisant une réaction de benzologation [4] sur l'allyl-2 [1] benzosélénolo-(3.2-*b*)thiophène (III). La substance (II *b*) a été isolée récemment par P. Faller [5] dans une réaction non univoque et avait été identifiée notamment par comparaison avec notre produit préparé par la voie sûre décrite dans ce travail. L'acide cinnamique (I *c*) peut être cyclisé par une méthode semblable en acide phényl-2 benzo-(*b*) sélénophène carboxylique-3 (IV). Ce dernier se transforme aisément par les voies classiques en chlorure d'acide puis en cétone (V). L'action de l'acide polyphosphorique sur (IV) conduit au phényl-2 benzo-(*b*) sélénophène par décarboxylation. A partir de l'acide isomère (VI) déjà connu [7], nous avons pu préparer la cétone (VII), isomère de (V). Cette cétone (VII) s'isomérise quantitativement sous l'action de l'A. P. P. en cétone (VIII), qui peut s'obtenir directement avec 75 % de rendement par traitement de l'acide (VI) au moyen du même réactif. Une telle isomérisation a d'ailleurs déjà été observée dans la série sulfurée isologue [6].

Tous les nouveaux produits décrits ci-dessus ont été caractérisés par leur analyse élémentaire, et leur structure a été établie par les spectres infrarouge et RMN, qui confirment les résultats indiqués.

(I *a*) $C_{17}H_{16}O_2SSe$, F 187°, poudre jaunâtre (EtOH-eau);
(I' *a*) $C_{16}H_{12}O_2SSe$, F 153°, poudre jaunâtre (EtOH-eau);
(I *b*) $C_{17}H_{16}O_2Se_2$, F 146° poudre jaunâtre (EtOH-eau);
(I *c*) $C_{16}H_{14}O_2Se$, F 176°, poudre jaunâtre (hexane-benzène);
(II *a*) $C_{14}H_8SSe$, F 204°, paillettes jaunâtres (toluène-HAc);
(II *b*) $C_{14}H_8Se_2$, F 211°, paillettes blanches (toluène-HAc);
(IV) $C_{15}H_{10}O_2Se$, F 171° déc, poudre jaunâtre (hexane-benzène);
(V) $C_{15}H_8OSe$, F 192°, paillettes rouges (hexane-benzène);
(VII) $C_{15}H_8OSe$, F 187°, aiguilles rouges (hexane-benzène);
(VIII) $C_{15}H_8OSe$, F 186°, [F mixte avec (VII) : 140-150°], paillettes jaunes (méthanol-benzène).

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) A. Ruwet et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 79, 1970, p. 593.
(2) L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 79, 1970, p. 235.
(3) A. Ruwet et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 75, 1966, p. 157.
(4) J. Ashby, M. Ayad et O. Meth Cohn, *J. Chem. Soc.*, Chem. Comm., 1971, p. 1251.
(5) P. Faller et F. Mantovani, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1595.
(6) F. Sauter et W. Deinhammer, *Monatsch. für Chem.*, 101, 1970, p. 544.
(7) L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 77, 1968, p. 193.

Université de Liège,
Laboratoire de Chimie organique,
Institut de Chimie,
1 bis, quai Roosevelt,
4000 Liège,
Belgique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de quelques pyrazines.*

Note (*) de MM. **Joseph Armand**, **Philippe Bassinet**, **Khaled Chekir**, **Jean Pinson** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Champetier.

Poursuivant l'étude de la réduction électrochimique des composés renfermant l'enchaînement —N=C—C=N— [(1), (2), (3)] nous présentons les résultats obtenus avec quelques pyrazines simples : la diphényl-2.5 pyrazine (I), la diphényl-2.3 pyrazine (II) et la tétraméthyl-2.3.5.6 pyrazine (III). Rappelons que certaines pyrazines ont fait l'objet d'études polarographiques [(4) et réf. citées] et qu'il est admis que la vague cathodique observée correspond au schéma de réduction suivant, bien qu'aucun dérivé dihydro-1.4 n'ait été isolé :

$$\text{pyrazine} + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons \text{dihydro-1.4 pyrazine}$$

1. Diphényl-2.5 pyrazine (I). — *a.* Entre pH 1 et 13 (I) présente une vague cathodique de 2 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ variant avec le pH sensiblement selon la droite : $E_{1/2} = -0{,}38 - 0{,}079$ pH. La voltammétrie cyclique montre que le produit primaire de réduction présente un pic anodique de $E_{1/2}$ proche de celui du pic cathodique de (I). Une électrolyse en solution diluée ($E = -1{,}4$ V; $c = 10^{-3}$ M; CH_3OH 80 %; NaOH 0,2 N) provoque l'apparition d'une vague anodique de $E_{1/2}$ proche de celui de la vague cathodique de (I); cette vague disparaît progressivement et simultanément il y a apparition d'une vague anodique et d'une vague cathodique. Ces deux vagues sont celles de la dihydro-1.2 diphényl-2.5 pyrazine (IV) que nous avons obtenue par voie chimique : on maintient pendant 5 h, à 25°, sous argon et à l'abri de la lumière, une solution soigneusement désoxygénée de 1 g du solide obtenu par condensation alcaline de l'ω-aminoacétophénone selon (5) dans 250 ml d'acétone; on verse ensuite cette solution dans 750 ml d'eau désoxygénée et on filtre sous azote le précipité obtenu qui est séché sur P_2O_5. Poids : 0,9 g; F 168-169°. RMN ($CDCl_3$) : on note un massif de 12 protons centré à $7{,}6.10^{-6}$ attribué aux protons benzéniques et aux protons C_3—H et C_6—H, un doublet de un proton à $4{,}19.10^{-6}$ attribué à C_2—H et un signal à $4{,}8.10^{-6}$ attribué à N_1—H. Ultraviolet (CH_3OH) : λ_{max} 404 nm (ε 12 300), 254 nm (ε 15 600).

b. Réduction électrochimique de (IV). — Peu stable à pH < 7, (IV) présente une vague anodique de 2 $\mathcal{F}$, de $E_{1/2}$ variant entre pH 7

et 13 de — 0,01 à — 0,41 V correspondant à l'oxydation en (I); (IV) présente également une vague cathodique de $E_{1/2}$ variant entre pH 7 et 13 de — 1,17 à — 1,44 V et dont la hauteur passe progressivement de 4 à 2 $\mathcal{F}$ lorsque le pH croît. Une électrolyse en solution diluée à un potentiel correspondant au palier de la vague cathodique consomme environ 4 électrons par molécule aussi bien à pH 7 qu'à pH 12,6. Une électrolyse préparative sur 1 g à pH 13,4 (E = — 1,8 V; CH_3OH 50 %; NaOH 0,5 N) a permis d'isoler environ 600 mg de la même diphényl-2.5 pipérazine que celle préparée selon (6). Une électrolyse en solution diluée à pH 12,6 (E = — 1,55 V; $c = 10^{-3}$ M; CH_3OH 60 %) montre l'apparition d'une vague anodique de $E_{1/2}$ (— 0,68 V) voisin de celui de la tétrahydro-1.2.3.4 phényl-5 méthyl-6 pyrazine (2) : si on arrête l'électrolyse on constate que la hauteur de cette vague diminue au profit d'une vague cathodique de $E_{1/2}$ très proche de celui de (IV); à la fin de l'électrolyse il ne subsiste aucune vague anodique. La voltammétrie cyclique, à pH 13, confirme que le produit primaire de réduction de (IV) présente un pic anodique. A pH 7 les polarogrammes tracés au cours de l'électrolyse d'une solution diluée ne présentent pas la vague anodique observée à pH 13, par contre en voltammétrie cyclique on retrouve le même comportement qu'à pH 13.

Ces résultats permettent de proposer le schéma de réduction suivant, valable entre pH 7 et 13 :

La valeur des constantes k_1 et k_2 dépend du pH : ainsi la variation de la hauteur de la vague cathodique de (IV) est certainement due à k_2 qui diminuerait lorsque le pH croît. Ni (V) ni (VI) ne peuvent être isolés car l'un est instable et l'autre est aussi réductible que (IV). L'hypothèse de l'isomérisation (V) → (VI) s'appuie sur les résultats obtenus avec les quinoxalines (1).

2. Diphényl-2.3 pyrazine (II). — Elle présente entre pH 0 et 13 une vague de 2 $\mathcal{F}$ (perturbée par des phénomènes d'adsorption entre pH 4 et 9,5) de $E_{1/2}$ variant avec le pH sensiblement selon la droite

$$E_{1/2} = -0,38 - 0,075 \text{ pH}.$$

Les électrolyses en solution diluée donnent des résultats analogues à ceux obtenus avec (I); une électrolyse préparative sur 1 g à pH 13,4 (E = —1,4 V; CH_3OH 50 %; NaOH 0,5 N) fournit après passage d'environ 2 électrons par molécule un solide qui après filtration en boîte à gants, lavage à CCl_4 et séchage sur P_2O_5 comprend au moins 90 % de dihydro-1.2 diphényl-2.3 pyrazine (VII) (poids : 300 mg). Le polarogramme du solide obtenu est en effet voisin de celui de (II) : il comprend une vague cathodique de $E_{1/2}$ variant de — 1,22 V à — 1,54 V entre pH 8 et 13 et une vague anodique de $E_{1/2}$ variant de + 0,03 à — 0,37 V entre pH 8 et 13; la hauteur de ces vagues est égale à 90 % de celles de (IV) tracées dans les mêmes conditions. D'autre part, le spectre RMN du solide (DMSO d_6 + D_2O) présente un massif centré à $7,5.10^{-6}$ d'intensité environ 11 protons attribué en majeure partie aux protons benzéniques de (VII), un singulet de un proton à $5,77.10^{-6}$ attribué à C_2—H et deux doublets de un proton à 6,15 et $6,31.10^{-6}$ attribués respectivement à C_6—H et C_5—H ($J_{H_5-H_6}$ = 5 c/s).

La faible stabilité de (VII) en solution (surtout à pH < 7) n'a pas permis d'effectuer des électrolyses préparatives. En solution diluée une électrolyse à pH 12,4 (E = — 1,6 V; $c = 10^{-3}$ M; CH_3OH 50 %) consomme environ 4 électrons par molécule et rappelle les résultats obtenus avec (IV) : en particulier on observe l'apparition d'une vague anodique ($E_{1/2}$ = — 0,61 V) qui a disparu à la fin de l'électrolyse. Comme dans le cas de (IV) nous attribuons cette vague anodique à une tétrahydro-1.2.3.4 : il ne peut s'agir que de la tétrahydro-1.2.3.4 diphényl-2.3 pyrazine car la tétrahydro-1.2.3.4 diphényl-5.6 pyrazine a un $E_{1/2}$ différent et est stable à ce pH [2]. Une électrolyse d'une solution de 1 g de (II) à un potentiel correspondant au palier de (VII) (E = — 1,75 V; CH_3OH 50 %; NaOH 0,5 N) consomme environ 6 électrons par molécule et on recueille 150 mg de diphényl-2.3 pipérazine. L'obtention de ce composé nous semble pouvoir être expliquée, entre pH 7 et 13 par le schéma suivant :

$$\text{Diphényl-2.3 pyrazine} \underset{}{\overset{2e^- + 2H^+}{\rightleftharpoons}} \text{dihydro-1.4} \xrightarrow{k_1} \text{dihydro-1.2}$$

$$\downarrow 2e^- + 2H^+$$

$$\text{Diphényl-2.3 pipérazine} \xleftarrow{2e^- + 2H^+} \text{tétrahydro-1.2.3.6} \xleftarrow{k_2} \text{tétrahydro-1.2.3.4}$$

3. Tétraméthyl-2.3.5.6. pyrazine (III). — Elle présente une vague de 2 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ variant avec le pH [1] : au-delà de pH 11 des phénomènes d'adsorption provoquent la diminution de la hauteur de la vague et ne permettent pas d'effectuer des électrolyses car i est trop faible. A pH 9,2 une électrolyse en solution diluée (E = — 1,3 V; $c = 2.10^{-3}$ M; CH_3OH 20 %) consomme environ 2 électrons par molécule. La solution électrolysée présente une vague cathodique de 4 $\mathcal{F}$ ($E_{1/2}$ = — 1,45 V) que nous pensons être due à la dihydro-1.2 tétraméthyl-2.3.5.6 pyrazine (VIII), dont l'isolement n'a pu être réussi jusqu'à maintenant. Au cours de l'électrolyse on note l'apparition fugitive d'une vague anodique de $E_{1/2}$ très voisin de

la vague cathodique de (III). Une électrolyse de (III) en solution diluée à pH 9,2 à un potentiel correspondant au palier de la vague de (VIII) consomme 6 électrons par molécule. Ces résultats ajoutés à ceux obtenus avec (I) et (II) nous paraissent compatibles avec un schéma de réduction du même type que ceux proposés plus haut :

$$\text{Tétraméthyl-1.2.5.6 pyrazine} \underset{}{\overset{2e^- + 2H^+}{\rightleftharpoons}} \text{dihydro-1.4} \xrightarrow{k_1} \text{dihydro-1.2}$$

$$\downarrow 2e^- + 2H^+$$

$$\text{Tétraméthyl-1.2.5.6 pipérazine} \xleftarrow{2e^- + 2H^+} \text{tétrahydro-1.2.3.6} \xleftarrow{k_2} \text{tétrahydro-1.2.3.4}$$

Conclusion. — Les premiers résultats de cette étude montrent que les pyrazines étudiées sont réduites en dérivé dihydro-1.4 non réductible électrochimiquement mais s'isomérisant avec une vitesse fonction du pH en une autre dihydro (dihydro-1.2) qui est un peu moins réductible que la pyrazine de départ. La réduction de cette dihydro-1.2 pyrazine fournit semble-t-il une tétrahydro-1.2.3.4 non réductible électrochimiquement mais s'isomérisant avec une vitesse fonction du pH en une autre tétrahydro aussi réductible que la dihydro-1.2 de départ et dont la réduction conduit à la pipérazine correspondante.

(*) Séance du 10 juillet 1972

(1) J. Pinson et J. Armand, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1971, p. 585.

(2) J. Pinson et J. Armand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1764.

(3) J. Pinson, J. P. M'Packo, N. Vinot, J. Armand et P. Bassinet, *Can. J. Chem.*, 1972 (sous presse).

(4) J. Volke, D. Dumanovic et V. Volkova, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1965, p. 246.

(5) G. Nominé, L. Penasse et V. Delaroff, *Ann. pharm. fr.*, 16, 1958, p. 436.

(6) G. Nominé, J. Mathieu, R. Jequier et P. Bellet, *Ann. pharm. fr.*, 16, 1958, p. 125.

Laboratoire de Chimie IV,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de phénylthiocyclopropanes substitués, par l'intermédiaire du phénylthiocarbène.* Note (*) de Mlle **Monique Saquet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'utilisation de l'hydrure de sodium dans le tétrahydrofuranne permet de réaliser de façon satisfaisante la synthèse des phénylthiocyclopropanes substitués, par l'intermédiaire du phénylthiocarbène (ou du carbénoïde), à partir de chlorométhylthiobenzène et de composé éthylénique en proportions stœchiométriques.

Le premier arylthiocarbène décrit a été préparé par Schöllkopf et coll. (1), par action du butyllithium ou du tertiobutylate de potassium sur le chlorométhylthiobenzène, en présence de composés éthyléniques divers en large excès; l'obtention des phénylthiocyclopropanes substitués correspondants et la stéréospécificité de la réaction mettent en évidence la formation du phénylthiocarbène.

Cette méthode a été reprise pour préparer les produits d'addition du phénylthiocarbène (2), du *p*-méthoxyphénylthiocarbène (3) et du *p*-chlorophénylthiocarbène (4) sur quelques alcènes ou énamines.

La formation du phénylthiocarbène et son addition sur les composés éthyléniques ont également été observées en traitant le chlorométhylthiobenzène par l'oxyde d'éthylène en présence de bromure de tétraéthylammonium (5).

En utilisant l'hydrure de sodium comme agent basique et le tétrahydrofuranne anhydre à reflux comme solvant, et à partir de composés éthyléniques divers I et de chlorométhylthiobenzène en quantités équimoléculaires, nous avons obtenu avec de bons rendements les phénylthiocyclopropanes substitués II résultant de l'addition du phénylthiocarbène (ou du carbénoïde) sur la double liaison.

$$(R_1, R_3)C{=}C(R_2, R_4) \xrightarrow[\text{HNa, THF}]{C_6H_5SCH_2Cl} \text{II}$$

I → II (cyclopropane : H, SC_6H_5 ; R_1, R_3 ; R_2, R_4)

Les composés éthyléniques I étudiés, les rendements en composés II et les proportions des deux isomères *cis* et *trans* (ou endo et exo) éventuels des composés II sont indiqués dans le tableau.

La réaction apparaît moins stéréosélective que celle observée par la méthode de Schöllkopf [(1), (2)].

TABLEAU

Composé I	Composé II					
	R_1	R_2	R_3	R_4	Rdt (%)	% des isomères
a. Diphényl-1.1 éthylène......	C_6H_5	H	C_6H_5	H	65	–
b. *trans*-stilbène..............	C_6H_5	H	H	C_6H_5	45	–
c. Cyclohexène..............	—$(CH_2)_4$—		H	H	60	55
	H	H	—$(CH_2)_4$—			45
d. Dihydro-3.4 2 H pyranne...	—$(CH_2)_3$—O—		H	H	35	30
	H	H	—$(CH_2)_3$—O—			70
e. Styrène..................	C_6H_5	H	H	H	70	75 ([a])
	H	H	C_6H_5	H		25

([a]) Les sulfures II_e *cis* et *trans* n'ont pu être séparés par chromatographie, ces proportions sont celles observées pour les sulfones *cis* et *trans* correspondantes obtenues par oxydation du mélange des sulfures.

Certains des composés II obtenus sont décrits : II_c endo et exo [1] et II_e *cis* [2]. L'oxydation du mélange des composés II_e *cis* et *trans* par l'eau oxygénée dans l'acide acétique nous a conduit aux deux sulfones correspondantes, décrites [2].

Les structures des composés II obtenus sont confirmées par leur microanalyse et leur spectre de RMN; pour le composé II_b nous admettons que les deux substituants phényles sont en position *trans*, c'est-à-dire que la réaction est stéréospécifique.

La distinction entre les isomères endo et exo des composés II_c et II_d est basée sur l'observation d'une constante de couplage des protons cyclopropaniques vicinaux plus élevée pour une disposition *cis* que pour une disposition *trans* [6]. Les spectres de RMN des composés II_d endo et exo donnent des constantes de couplage des protons cyclopropaniques vicinaux comparables à celles observées pour les chloro-7 oxa-2 bicyclo (4.1.0) heptanes endo et exo [7].

En utilisant le tertiobutylate de potassium dans le tétrahydrofuranne à reflux nous avons préparé le composé II_a avec un rendement de 25 % à partir du composé I_a et du chlorométhylthiobenzène en quantités équimoléculaires.

Récemment des carbènes diversement substitués ont été formés à partir de produits chlorés dans la soude aqueuse en utilisant le chlorure de benzyl triéthylammonium comme catalyseur; en présence de composés éthyléniques en léger excès les cyclopropanes substitués attendus ont été obtenus avec de bons rendements [[8], [9]]. D'après le mécanisme proposé [[8], [9]], dans ce milieu hétérogène, le carbène se trouve toujours en présence d'un

large excès de composé éthylénique. En utilisant cette méthode nous avons préparé, à partir du diphényl-1.1 éthylène I_a et du chlorométhylthiobenzène en proportions stœchiométriques, le composé II_a avec un rendement de 55 %. Dans les mêmes conditions le chlorométhylthiométhane ne réagit pas avec l'alcène I_a; l'hydrolyse facile du méthylthiocarbène ou de son précurseur peut expliquer ce résultat.

Par traitement de quantités équimoléculaires de chlorométhylthiométhane préparé selon [10] et de diphényl-1.1 éthylène I_a en présence d'hydrure de sodium dans le tétrahydrofuranne anhydre à reflux, nous avons obtenu le diphényl-1.1 méthylthio-2 cyclopropane III avec un rendement de 25 %.

Mode opératoire. — 0,01 mole de chlorométhylthiobenzène préparé selon [11], 0,01 mole de composé éthylénique I, et 0,025 mole d'hydrure de sodium sont introduites dans 10 à 15 cm^3 de tétrahydrofuranne anhydre. Le mélange bien agité est chauffé à reflux sous azote pendant 12 h. Après refroidissement, 100 cm^3 d'eau sont ajoutés et le mélange est extrait au chloroforme. L'extrait organique est lavé à l'eau salée et séché sur sulfate de sodium; le solvant est évaporé sous vide. Le produit principal II est isolé, soit par cristallisation (II_a), soit par chromatographie sur colonne d'alumine « Woëlm » ou de gel de silice (II_b), soit par chromatographie en phase vapeur (II_c, II_d, II_e).

Le composé I de départ et le diphénylthiométhane sont les seuls sous-produits obtenus et le rendement en composé II est amélioré de 5 à 20 % par l'emploi d'un léger excès de chlorométhylthiobenzène (0,013 mole).

Méthodes expérimentales. — Les séparations par chromatographie en phase vapeur ont été effectuées au moyen d'un appareil « Aérograph A 90 P » sur colonne de silice SE 30 à 30 %, vers 220°C, le gaz porteur étant l'hydrogène.

Les points de fusion ont été déterminés au moyen d'un microscope à platine chauffante « Koller ».

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil « Varian A 60 »; les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million par rapport au TMS en référence interne.

Les microanalyses ont été effectuées par le SCM du C. N. R. S.

Composés nouveaux obtenus.

II_a. Cristaux blancs, F 123°C (éther de pétrole et chloroforme).

Analyse : $C_{21}H_{18}S$, calculé %, C 83,39; H 5,99; S 10,60; trouvé %, C 83,64; H 5,87; S 10,43.

RMN ($CDCl_3$), système ABX : $\delta_A = 1,80.10^{-6}$; $\delta_B = 1,67.10^{-6}$; $\delta_X = 3,05.10^{-6}$; $J_{AB} = 5,4$ Hz; $J_{AX} = 8,0$ Hz; $J_{BX} = 5,8$ Hz.

II_b. Cristaux blancs, F 90-91°C (éther de pétrole).

Analyse : $C_{21}H_{18}S$, calculé %, C 83,39; H 5,99; S 10,60; trouvé %, C 83,49; H 5,96; S 10,48.

II_c endo. Liquide incolore.

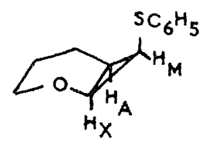
Analyse : $C_{12}H_{14}OS$, calculé %, C 69,86; H 6,84; trouvé %, C 70,51; H 7,05.

RMN (CCl_4), $\delta_{H_M} = 2{,}12.10^{-6}$ (quadruplet); $\delta_{H_X} = 3{,}80.10^{-6}$ (quadruplet); $J_{H_MH_X} \sim 5{,}5$ Hz; $J_{H_XH_A} \sim 7{,}0$ Hz; $J_{H_AH_M} \sim 8{,}5$ Hz.

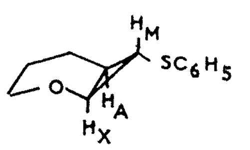
II_d exo. Cristaux blancs, F 57°C (éther de pétrole).

Analyse : $C_{12}H_{14}OS$, calculé %, C 69,86; H 6,84; S 15,54; trouvé %, C 69,93; H 6,92; S 15,54.

RMN (CCl_4), $\delta_{H_M} = 2{,}08.10^{-6}$ (quadruplet); $\delta_{H_X} = 3{,}48.10^{-6}$ (quadruplet); $J_{H_MH_X} \sim 1{,}8$ Hz; $J_{H_XH_A} \sim 7{,}5$ Hz; $J_{H_AH_M} \sim 5{,}5$ Hz.



II_c endo



II_d exo

III. Cristaux blancs, F 62-64°C (éther de pétrole).

Analyse : $C_{16}H_{16}S$, calculé %, C 79,94; H 6,71; S 13,34; trouvé %, C 79,50; H 6,77; S 13,18.

RMN (CCl_4) : $1{,}53.10^{-6}$ (doublet, J = 6,8 Hz); $1{,}98.10^{-6}$ (singulet); $2{,}66.10^{-6}$ (triplet, J = 6,8 Hz); 7,0 à $7{,}4.10^{-6}$ (multiplet).

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) U. Schöllkopf, G. J. Lehmann, J. Paust et H.-D. Härtl, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 1527.
(2) W. E. Truce et V. V. Badiger, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3277.
(3) A. M. Van Leusen, R. J. Mulder et J. Strating, *Rec. Trav. Chim.*, 86, 1967, p. 225.
(4) R. H. Rynbrandt et F. E. Dutton, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1933.
(5) D. Klamann, P. Weyerstahl et F. Nerdel, *Ann.*, 710, 1967, p. 59.
(6) J. T. Graham et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2249.
(7) T. Ando, H. Yamanaka et W. Funasaka, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2587.
(8) M. Makosza et M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4659.
(9) M. Makosza et E. Bialecka, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4517.
(10) F. G. Bordwell et B. M. Pitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 572.
(11) H. Böhme, H. Fischer et R. Franck, *Ann.*, 563, 1949, p. 54.

Département de Chimie,
Université de Caen,
Esplanade de la Paix,
14000 *Caen,*
Calvados.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Calcul* a priori *des déplacements chimiques du carbone 13 en RMN à partir de la théorie des orbitales moléculaires. Application aux molécules d'éthylène et d'allène.* Note (*) de MM. **Michel Rajzmann** et **Guy Pouzard**, présentée par M. Georges Champetier.

Le programme de calcul des déplacements chimiques à partir des constantes d'écran nucléaires a été mis au point sur la base de la théorie des orbitales moléculaires. L'application est faite pour les atomes de carbone des molécules d'allène et d'éthylène. L'interaction de configuration entre les états excités monoélectroniques singulets apporte une amélioration aux résultats.

L'étude des déplacements chimiques du carbone 13 connaît un essor considérable depuis qu'il est possible d'utiliser les transformées de Fourier en RMN. Cependant, l'attribution des pics d'absorption ne se fait pas toujours sans ambiguïté, en particulier dans le cas où les molécules peuvent exister en équilibre conformationnel.

Le calcul *a priori* des déplacements chimiques est susceptible de lever certaines de ces ambiguïtés. Pour cela, nous avons réalisé le programme de calcul de ces déplacements chimiques à partir de la théorie des orbitales moléculaires et de la méthode des perturbations appliquée au deuxième ordre ([1]).

1. Méthode de calcul. — La valeur moyenne σ_A du tenseur d'écran sur l'atome A est décomposée en plusieurs contributions dans l'approximation dipolaire [([2]), ([3])] :

$$\sigma^A = \sigma_d^A + \sigma_p^A + \sigma_d'^A + \sigma_p'^A.$$

En unités atomiques, ces différents termes ont pour expression

$$\sigma_d^A = \frac{1}{3\,C^2} \sum_{\mu}^{A} P_{\mu\mu} \langle r^{-1} \rangle_{\mu\mu}, \qquad \text{avec} \quad P_{\mu\mu} = 2 \sum_{i}^{\text{occ.}} C_{i\mu}^2,$$

$\langle r^{-1} \rangle_{\mu\mu}$ est la valeur moyenne de r^{-1} pour l'orbitale φ_μ de l'atome A et σ_d^A représente la contribution diamagnétique de l'atome A, correspondant au terme de Lamb ([4]);

$$\sigma_p^A = -\frac{2}{N} \langle r^{-3} \rangle_A \chi_p^A, \qquad \text{avec} \quad \chi_p^A = \frac{1}{3} (\chi_p^A)_{xx} + (\chi_p^A)_{yy} + (\chi_p^A)_{zz}]$$

représente la contribution paramagnétique dans laquelle $\langle r^{-3} \rangle_A$ est la valeur moyenne dans l'espace, des orbitales atomiques intervenant dans le terme paramagnétique de l'atome A :

$$\sigma_d'^A + \sigma_p'^A = -\frac{1}{3\,N} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{B \neq A} \chi_{\alpha\beta}^B R_B^{-5} [R_B^2 \delta_{\alpha\beta} - 3 R_{B\alpha} R_{B\beta}],$$

avec

$$\chi_{\alpha\beta}^B = (\chi_d^B)_{\alpha\beta} + (\chi_p^B)_{\alpha\beta},$$

où

$$(\chi_p^{B})_{\alpha\beta} = \frac{N}{C^2} \sum_{i}^{occ.} \sum_{j}^{vid.} \sum_{\mu,\nu}^{B} \sum_{C} \sum_{\lambda,\sigma}^{C} \frac{1}{\Delta E_{i\to j}} F(i, j, \mu, \nu, \lambda, \sigma, \alpha, \beta),$$

avec

$$F = [C_{i\mu} C_{j\nu} - C_{i\nu} C_{j\mu}] [C_{i\lambda} C_{j\sigma} - C_{i\sigma} C_{j\lambda}] (l_\alpha)_{\mu\nu} (l_\beta)_{\lambda\sigma}$$

et

$$(\chi_d^{B})_{\alpha\beta} = -\frac{N}{4 C^2} \sum_{\mu}^{B} P_{\mu\mu} \langle r^2 \delta_{\alpha\beta} - r_\alpha r_\beta \rangle_{\mu\mu},$$

$\Delta E_{i\to j}$ représente la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état électronique monoexcité singulet obtenu par passage d'un électron de l'orbitale moléculaire ψ_i doublement occupée de l'état fondamental, dans l'orbitale moléculaire virtuelle ψ_j initialement vide. Les orbitales moléculaires $\psi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \varphi_\mu$, sont déterminées à l'aide du programme CNINDO fourni par le QCPE [5]. Nous avons modifié ce programme d'après Del Bene et Jaffe [6] de façon à obtenir un bon accord entre les énergies de transition calculées et expérimentales [7]. Le terme $(l_\alpha)_{\mu\nu}$ est la composante α (x ou y ou z) de l'intégrale de moment angulaire relative aux orbitales atomiques φ_μ et φ_ν.

2. Résultats. — Les figures 1 *a* et 1 *b* donnent la numérotation des atomes.

Fig. 1 *a*

Fig. 1 *b*

Le tableau suivant résume les résultats obtenus pour les déplacements chimiques (en parties par million) des atomes de carbone de ces molécules, en prenant l'atome de carbone C_2 de l'allène comme référence.

Tableau

Molécule......	Éthylène			Allène		
Méthode......	sans I. C. (*)	avec I. C. (*)	expér. [8]	sans I. C. (*)	avec I. C. (*)	expér. [8]
C_2.......	67,1	98,7	90,2	0	0	0
C_1.......	–	–	–	93,5	109,8	138,7

(*) Interaction de configuration entre les états singulets monoexcités.

Le tableau montre que les valeurs calculées représentent les valeurs expérimentales à 30 % près. L'interaction de configuration apporte une amélioration d'environ 15 % aux valeurs calculées. Ce résultat est dû à une amélioration de la description des états excités et en particulier, des termes $\Delta E_{i \to j}$. Cependant, l'interaction de configuration n'est utilisable que dans la mesure où le nombre d'orbitales atomiques de base n'est pas trop élevé (inférieur à 20), car les calculs deviennent rapidement trop longs et matériellement irréalisables. Toutefois, la valeur d'un résultat n'a pas une grande signification en elle-même puisque la méthode CNDO/2 est une méthode semi-empirique, paramétrisée dans le cas présent pour obtenir un bon accord entre les spectres ultraviolets calculés et expérimentaux.

Dans une série homogène, il est logique de penser qu'il sera possible d'étudier l'évolution des déplacements chimiques calculés sans interaction de configuration, l'erreur commise devant être systématique dans la série.

Les calculs relatifs à ce travail ont pu être réalisés sur un ordinateur « IBM » 360-40 de la Société « Ricard » à Marseille.

(*) Séance du 10 juillet 1972

[1] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 679.
[2] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 53.
[3] H. Kato, M. Kato et T. Yonazawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 43, 1970, p. 1921.
[4] W. Lamb, *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 817.
[5] P. A. Dobosh, Quantum Chemistry Program Exchange CNINDO n° 141.
[6] J. Del Bene et H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1807.
[7] T. Tokuhiro et G. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 3626.
[8] R. Steur, J.-P. C. M. Van Dongen, M. J. A. De Bie et W. Drenth, *Tetrahedron Letters*, 36, 1971, p. 3307.

Laboratoire
de Chimie industrielle,
Laboratoire de Chimie organique
structurale,
associé au C. N. R. S. n° 109,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse,
13013 Marseille,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques CXLII* ([1]). *Étude de couplage* ^{5}J *et* ^{4}J *par deutériation stéréospécifique dans les spectres de RMN* ^{1}H *d'une imine et d'une nitrone hétérocycliques dérivées de la conanine.* Note (*) de MM. **Gabor Lukacs**, **Georges Roblot**, **Pierre Milliet** et **Xavier Lusinchi**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

A l'aide de composés stéréospécifiquement deutériés des couplages de type ^{5}J et ^{4}J sont établis dans une imine et dans une nitrone stéroïdiques en vue de leur utilisation dans l'étude structurale de produits apparentés.

Les imines et les nitrones hétérocycliques stéroïdiques de structures **1** et **2** présentent dans leurs spectres de RMN des couplages de type homo-allyliques (^{5}J) des protons en 18 avec les protons en 21 ou en 17 ([1]). La présence de certaines fonctions oxygénées en 12 accentuant l'inéquivalence

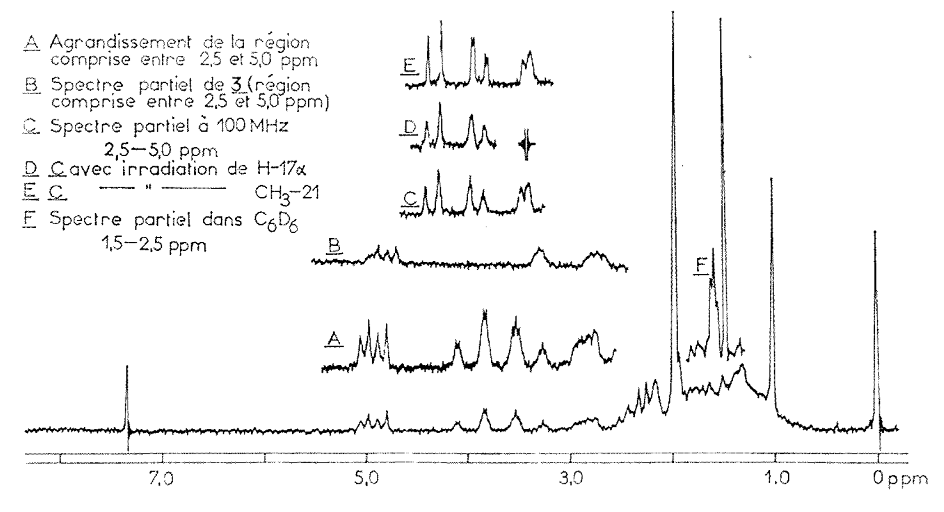


Fig. 1. — Spectre de RMN ^{1}H de l'imine **1** à 60 MHz.

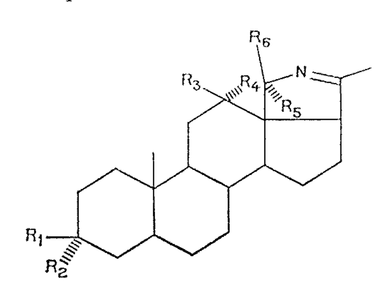
des protons en 18 et déplaçant le signal du proton en 17 vers les champs faibles permet une étude de ces couplages par la méthode de double irradiation, l'attribution des signaux du méthyléne 18 pouvant être effectuée à partir de dérivés stéréospécifiquement deutériés en 18 α ([2]).

L'étude de l'imine 12 β acétoxylée **1** et de son dérivé 18 α deutérié **3** est décrite à titre d'exemple (*fig.* 1).

Le signal du méthylène 18 (*fig.* 1 A) correspond à un système AB (J = 15,5 Hz) dont les deux doublets sont modifiés par des couplages de faible intensité (signaux à allure de quintuplet pour le doublet à champ fort et à allure de quadruplet pour le doublet à champ faible). Le signal du méthyle 21 confondu avec celui de l'acétyle pour un spectre effectué

dans $CDCl_3$ s'en distingue quand le spectre est effectué dans C_6D_6 et a une allure de triplet (*fig.* 1 F). La comparaison de ce spectre avec celui de l'imine 18 α deutériée **3** (*fig.* 1 B) permet d'établir que le doublet à champ fort du système AB correspond au proton 18 β. L'allure de quadruplet des signaux du doublet à champ faible (H 18 α) résulte d'un couplage homoallylique avec les protons du méthyle 21. L'allure de quintuplet des signaux du doublet à champ fort (H 18 β) est due au fait qu'au couplage avec les protons du méthyle 21 s'ajoute un couplage avec le proton en 17.

L'existence de ces couplages est établie par double irradiation. Par irradiation de l'hydrogène 17 (*fig.* 1 C et 1 D) les signaux du doublet à champ fort prennent l'allure de quadruplets et par irradiation du méthyle 21 les signaux du doublet à champ faible prennent l'allure de singulets et ceux du doublet à champ fort l'allure de doublets (*fig.* 1 C et 1 E). Donc



1 : $R_1R_2 = O$; $R_3 = OAc$; $R_4 = R_5 = R_6 = H$.
3 : $R_1 = R_2 = R_4 = R_6 = H$; $R_3 = OAc$; $R_5 = D$.
5 : $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_6 = H$; $R_5 = OMe$.
6 : $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$; $R_6 = OMe$.

en résumé les deux protons du méthylène 18 sont couplés avec ceux du méthyle 21, seul le proton 18 β est couplé de façon décelable avec le proton en 17.

Les mêmes couplages stéréosélectifs ont été mis en évidence pour la nitrone **2**, seul le proton en 18 β étant couplé avec le proton en 17. Pour cette nitrone un couplage supplémentaire existe entre le proton en 17 et ceux du méthyle 21. Le signal correspondant au méthyle 21 de la nitrone 18 α deutériée **4** apparaît en effet comme un quadruplet transformé en doublet (J = 2 Hz) par irradiation de l'hydrogène 18 β et en doublet (J = 1,8 Hz) par irradiation de l'hydrogène 17.

Les couplages homoallyliques dépendent des angles que font les liaisons C—H intéressées avec le plan défini par la double liaison [5]. Bien que leur intérêt pour des déterminations de structure paraisse limité [5], la rigidité du cycle pyrrolinique (présence de la double liaison et orientation fixe de la liaison $C_{13}—C_{18}$) ainsi que l'identité des résultats observés entre l'imine **1** et la nitrone **2**, permettent de les utiliser, tout au moins comme critère probable, pour la détermination de la configuration en 18 de dérivés apparentés à l'imine **1** ou à la nitrone **2**.

Une configuration probable en 18 pour les deux imines α-méthoxylées épimères **5** et **6** ([6]) a pu être proposée sur ce critère, la configuration 18 β H étant attribuée à l'isomère pour lequel le signal correspondant au proton en 18 présente encore un couplage quand le méthyle 21 est irradié. L'étude chimique de ces imines a confirmé les structures proposées.

2 : $R_1R_2 = R_3R_4 = O$; $R_5 = R_6 = H$.
4 : $R_1 = R_2 = R_5 = H$; $R_3R_4 = O$; $R_6 = D$.

L'imine deutériée **3** et la nitrone deutériée **4** ont été préparées à partir de l'hydroxy-12 β N-desméthyl conanine-18 α *d*, 20 α *d* **7** ([2]) selon une suite de réactions connues [([2]), ([3]), ([4])]. Le fait que **1** et **2** aient été comparés à des dérivés deutériés non substitués en 3, **3** et **4**, n'apporte pas de variation notable des déplacements chimiques des protons de l'hétérocycle et permet d'attribuer sans ambiguïté les signaux aux protons respectifs.

(*) Séance du 10 juillet 1972
([1]) M.-M. Janot, X. Lusinchi et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1566.
([2]) G. Lukacs, P. Longevialle et X. Lusinchi, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 1891.
([3]) G. Lukacs, G. Roblot, A. Picot et X. Lusinchi, *Ann. pharm. fr.*, 28, 1970, p. 363.
([4]) G. Roblot, G. Lukacs et X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 505.
([5]) M. Barfield et S. Sternhell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1905.
([6]) X. Lusinchi et P. Milliet, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 932 et Résultats non publiés.
([7]) *Alcaloïdes stéroïdiques CXLI :* H. Dadoun, A. Cavé et R. Goutarel, *Ann. pharm. fr.* (sous presse).

Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., 91190 Gif-sur-Yvette, Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du diméthylamino-2 benzo (4, 5) dioxaphospholanne-1.3.2 sur les amidoximes simples.* Note (*) de M. **Lucien Lopez**, Mlle **Marie-Thérèse Boisdon** et M. **Jean Barrans**, présentée par M. Henri Normant.

Le diméthylamino-2 benzo (4, 5) dioxaphospholanne-1.3.2 réagit sur les amidoximes simples, en donnant des spirophosphorannes symétriques, possédant deux cycles oxadiazaphospholène, et des composés du phosphore hexacoordiné.

Nous avons récemment montré que l'action du diméthylamino-2 dioxaphospholanne-1.3.2 sur les amidoximes simples peut conduire à des spirophosphorannes à liaison PH (1).

Poursuivant cette étude, nous avons utilisé le diméthylamino-2 benzo (4, 5) dioxaphospholanne-1.3.2 qui réagit en donnant de nouveaux spirophosphorannes : les di-R-3.8 dioxa-1.6 tétra-aza-2.4.7.9 phospha V-5 spiro (4, 4) nonadiene-2.7, dont on ne connaissait jusqu'à présent qu'un exemple (1).

Néanmoins, dans cette réaction, qui peut s'écrire :

$$R-C(=N-OH)NH_2 + Me_2N-P(O_2C_6H_4) \longrightarrow \text{(I)} + \text{composé II} + \text{composé III}$$

(I)   [$\delta^{31}P = +84$ ppm]   [$\delta^{31}P = +99$ ppm, $J_{PH} \sim 800$ Hz]

on met en évidence la formation d'autres composés du phosphore (en particulier les composés II et III), que nous avons cherché à identifier.

En effectuant la réaction dans l'acétonitrile, on isole, avec un rendement de 40 à 60 % des spirophosphorannes symétriques (I), dont quelques caractéristiques physiques sont rassemblées dans le tableau I.

(I)

Tableau I

R	N°	δ (^{31}P). 10^{-6}	J_{PH} (Hz)	J_{H-N-P} (Hz)	ν_{NH} ($CHCl_3$)	F (°C)
CH_3	(I *a*)	+34	771	21	3 448	146
$(CH_3)_2CH$	(I *b*)	+32	765	19,7	3 449	138
$(CH_3)_3C$	(I *c*)	+31	761	20,6	3 434	170
$C_6H_5CH_2$	(I *d*)	+33	775	20,1	3 439	148
C_6H	(I *e*)	+31	781	19,9	3 442	162

Les résultats d'analyses effectuées au service de microanalyse du C. N. R. S. sont en accord avec les structures proposées.

En examinant le spectre de RMN de ^{31}P du filtrat on s'attendait à observer un signal à $+ 21.10^{-6}$ ($J_{HP} = 900$ Hz) correspondant au spirophosphoranne symétrique dérivant de la pyrocatéchine, récemment isolé (2). Or on observe seulement deux signaux faibles à $- 13.10^{-6}$ et $+ 84.10^{-6}$ (composé II), et un signal intense à $+ 99.10^{-6}$, sous forme d'un doublet correspondant à un groupement PH, de constante de couplage J_{PH} voisine de 800 Hz (composé III). Les valeurs élevées des deux derniers glissements chimiques nous font penser à des composés du phosphore hexacoordiné (3). On a déjà mentionné [(4), (5)] l'existence dans les spectres de RMN de ^{31}P, d'un signal analogue à celui de (III), à $+ 100.10^{-6}$, lors de la réaction du diméthylamino-2, benzo (4, 5) dioxaphospholanne-1.3.2 sur certains aminoalcools.

Nous avons supposé que la formation des spirophosphorannes (I) était due à une réaction de déplacement de la pyrocatéchine par l'amidoxime, et que la pyrocatéchine libérée, pouvait réagir pour donner (II) et (III). Aussi avons-nous fait réagir le diméthylamino-2 benzo (4, 5) dioxaphospholanne-1.3.2 sur la pyrocatéchine, dans l'acétonitrile. On observe les deux signaux correspondants à $+ 84.10^{-6}$ et $+ 99.10^{-6}$. La séparation de ces deux composés s'avérant difficile, on a repris la réaction dans l'éther; il se forme un seul composé, dont le spectre d'absorption infrarouge effectué en solution dans le chlorure de méthylène montre une bande d'absorption à 3 550 cm^{-1}, attribuable à un groupement OH. En RMN de ^{31}P on observe le même glissement chimique et la même constante de couplage que le composé III; nous pensons qu'il s'agit des mêmes produits, dont la structure serait la suivante :

(III) $[\ldots]^-$ $[H_2NMe_2]^+$

Si on chauffe le composé III dans le xylène à ébullition, on isole un nouveau composé, dont le spectre RMN de ^{31}P présente un signal à $+ 84.10^{-6}$, nous pensons que ce composé est identique au composé II, dont la structure serait la suivante (tableau II).

Les spectres de RMN en ^1H des composés II et III sont en accord avec les structures proposées; on observe néanmoins pour le composé III, qui est très hygroscopique des traces de phophonate sous forme d'impureté (J_{HP} 617 Hz).

Nous poursuivons l'étude des mécanismes de formation de II et III.

Enfin signalons que des composés du phosphore hexacoordiné, dérivés de la pyrocatéchine, et de structures assez voisines des composés II et III, ont déjà été obtenus [(3), (6)].

(II) [chemical structure] $[H_2NMe_2]^+$

TABLEAU II

N°	Formule brute		C	H	N	P	F (°C)	δ ³¹P.10⁻⁶
III.....	$C_{20}H_{22}NO_6P$	Cal. % :	59,60	5,50	3,48	7,70	90-95	+99 J_{HP} = 802 Hz (RMN ¹H)
		Tr. % :	58,70	6,02	3,77	7,75		
II......	$C_{20}H_{20}NO_6P$	Cal. % :	59,90	5,03	3,49	7,74	246	+84
		Tr. % :	60,06	5,03	3,56	7,72		

PARTIE PRÉPARATIVE.

— *Composés* I. — Sous atmosphère d'azote on verse 0,01 mole d'aminophosphine sur 0,01 mole d'amidoxime, en solution dans 20 ml d'acétonitrile. On laisse reposer 24 h à la température ordinaire. On filtre sous atmosphère d'azote. Le précipité obtenu est mis en suspension dans 10 ml de chlorure de méthylène pendant 1 h, à la température ordinaire, puis filtré. On recommence l'opération jusqu'à ce que le point de fusion soit constant.

— *Composé* II. — On fait agir 0,01 mole d'aminophosphine sur 0,01 mole de pyrocatéchine dans 15 ml d'éther. On laisse reposer 24 h. Le précipité est filtré sous azote. Les analyses ont été effectuées sur le produit brut.

— *Composé* III. — On chauffe à reflux, pendant 1 h, 0,01 mole de III, mis en suspension dans 20 ml de xylène. On laisse refroidir, et on filtre le précipité formé; on le purifie par lavage au chlorure de méthylène comme les composés I.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) L. LOPEZ et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1540.
(2) R. BURGADA et D. BERNARD, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 164.
(3) D. HELLWINKEL et H. J. WILFINGER, *Chem. Ber.*, 103, 1970, p. 1056.
(4) M. SANCHEZ, L. BESLIER et R. WOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2778.
(5) M. SANCHEZ, *Thèse*, Université de Toulouse, n° 433, 1971.
(6) H. R. ALLCOCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2591.

Université Paul Sabatier,
Laboratoire de Chimie-P. C. IV,
31077 Toulouse-Cedex,
Haute-Garonne.

*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de trois arylpyridines et de la phényl-2 quinoléine par hydrolyse de leurs solutions ioniques-radicalaires de potassium dans le tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. **Ramon Weil** et **Noël Collignon**, présentée par M. Henri Normant.

Les solutions ioniques-radicalaires de phényl-2 pyridine, diphényl-2.6 pyridine, triphényl-2.4.6 pyridine et phényl-2 quinoléine préparées dans le tétrahydrofuranne en présence de potassium ont été hydrolysées. Les produits de réduction isolés sont respectivement : la phényl-2 pipéridine; les diphényl-2.6 pipéridines (*cis* et *trans*); la tétrahydro-2.3.4.5 diphényl-2.6 pyridine; la triphényl-2.4.6 pipéridine; la tétrahydro-1.2.3.4 phényl-2 quinoléine.

De nombreux composés aromatiques hétérocycliques en solution dans un solvant éthéré peuvent donner des solutions ioniques-radicalaires avec les métaux alcalins [(1) à (5)]. Des adduits de la triphényl-2.4.6 pyridine et du sodium dans le tétrahydrofuranne ont été signalés (6). B. Angelo (7) a préconisé récemment l'utilisation des systèmes arylpyridines-métal alcalin en solution dans le tétrahydrofuranne pour des réactions de métallation et de réduction.

Poursuivant nos travaux dans cette voie, nous nous sommes attachés à préciser la nature des produits de réduction de ces nouveaux agents métallants en les hydrolysant.

Nous avons étudié les produits d'hydrolyse des systèmes suivants : phényl-2 pyridine-potassium (MPP/K), diphényl-2.6 pyridine-potassium (DPP/K), triphényl-2.4.6 pyridine-potassium (TPP/K) et phényl-2 quinoléine-potassium (MPQ/K).

Pour les systèmes MPP/K, TPP/K, MPQ/K, nous n'avons isolé pour l'instant que des produits de réduction correspondant à la saturation complète du cycle pyridinique, ce sont respectivement : la phényl-2 pipéridine (I), la triphényl-2.4.6 pipéridine (III) et la tétrahydro-1.2.3.4 phényl-2 quinoléine (IV). Pour le système DPP/K, nous avons isolé les diphényl-2.6 pipéridines *cis* (II-*c*) et *trans* (II-*t*) et la tétrahydro-2.3.4.5 diphényl-2.6 pyridine (II-*i*).

Nous avons préparé les solutions ioniques-radicalaires de la manière habituelle (7) en agitant 0,01 mole du composé aromatique avec un excès de potassium (0,04 at-g) grossièrement divisé dans 30 cm^3 de tétrahydrofuranne (THF). Après 4 h. d'agitation, l'excès de potassium, généralement aggloméré, est éliminé et l'hydrolyse est conduite avec précaution. La phase aqueuse alcaline est lavée à l'éther. La phase organique et les extraits éthérés joints sont séchés et évaporés. Le résidu d'évaporation (produit brut d'hydrolyse) contient le composé de départ et le (ou les) composé de réduction. Deux séries d'essais ont été réalisées, l'une à tempé-

TABLEAU I

Système	t (°C)	% en produit de départ	% en produits de réduction	Nature des produits de réduction (%)
MPP/K.........	25	54	46	I
	—75	68	32 (*)	
DPP/K.........	25	55	45	II-*c* (12) II-*t* (22) II-*i* (11)
	—75	48	52	II-*c* (12,5) II-*t* (8,5) II-*i* (31)
TPP/K..........	25	54	46	III
	—75	64	36	
MPQ/K.........	25	54	46	IV
	—75	56	44	

(*) Une quantité importante de potassium n'a pas réagi et doit être éliminée avant hydrolyse, ce qui explique le faible pourcentage en produit de réduction.

rature ambiante, l'autre à — 75°C. Le dosage du produit brut d'hydrolyse a été effectué par chromatographie en phase vapeur (CPV) dans chaque cas. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

La séparation du produit brut est faite, soit par CPV préparative sur colonne SE 30, soit par chromatographie sur colonne d'alumine neutre, l'éluant étant le mélange benzène-éther 1/1. Les structures des composés de réduction ont été établies par analyse élémentaire, identification des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN), infrarouge (IR), ultraviolet (UV) et préparation de dérivés caractéristiques. Les composés I, II-*c*, II-*t*, III et IV sont connus et les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec les structures proposées. En particulier, le spectre de RMN de II-*c* fait apparaître un quadruplet pour les protons situés en 2 et 6 (J = 4 et 8 Hz); par analogie avec ce qui est observé pour la *cis*-diméthyl-2.6 pipéridine [8], il est probable que II-*c* existe, à température ambiante, sous une seule conformation, les deux groupes phényle étant en position équatoriale. Par contre, les protons de II-*t* situés en 2 et 6 forment un triplet (J = 5 Hz) ce qui semble indiquer un échange conformationnel rapide à température ambiante comme pour la *trans*-diméthyl-2.6 pipéridine [8]; cette hypothèse a été confirmée par une étude RMN à basse température : la coalescence du triplet est observée en dessous de — 32°. A notre connaissance, le composé II-*i* n'a pas été décrit, les résultats le concernant sont les suivants : Analyse, compatible avec $C_{17}H_{17}N$. RMN ($CDCl_3$) : 1 à 3.10^{-6} (6 H, dont 2 échangeables par D_2O, massif); $4,7.10^{-6}$ (1 H, massif); 7 à 8.10^{-6} (10 H, massif). IR, $\nu_{C=N} = 1630\ cm^{-1}$; UV, λ_{max}

TABLEAU II

Composé	I	II-*c*	II-*t*	II-*i*	III	IV
% de deutériation (*)	83	100	98	90	83	87

(*) 100 % de deutériation représente un nombre d'atomes de deutérium par molécule, égal respectivement à : 6 (I, II-*c*, II-*t*, III), 5 (II-*i*), 4 (IV).

en nm (ε en $l.mole^{-1}.cm^{-1}$) : 210 (19 500); 241 (13 000); 300 (ép.). II-*i* est un liquide, $É_{0,7}$ 186°, il donne un picrate F 163° dont l'analyse est compatible avec $C_{23}H_{20}N_4O_7$. Par réduction au borohydrure de potassium en milieu acétique, II-*i* conduit uniquement à II-*c*.

Nous avons également effectué l'hydrolyse des solutions ioniques-radicalaires, par D_2O, à température ambiante. Les composés de réduction ont été isolés, leur pourcentage de deutériation a été évalué en RMN. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) A. CARRINGTON, *Quart. Rev.*, 17, 1963, p. 67.
(2) B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3855.
(3) P. CAVALIERI D'ORO, A. MANGINI, G. F. PEDULLI, P. SPAGNOLO et M. TIECCO, *Tetrahedron Letters*, 48, 1969, p. 4179.
(4) R. DANIELI, L. LUNAZZI et G. PLOCUCCI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 5850.
(5) L. LUNAZZI, A. MANGINI, G. PLOCUCCI, P. SPAGNOLO et M. TIECCO, *J. Chem. Soc.*, Perkin II, 1972, p. 192.
(6) K. LUEHDER, *Z. Chem.*, 7, 1967, p. 198.
(7) B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1710.
(8) H. BOOTH, J. H. LITTLE et J. FEENEY, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 279.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique de la déshydratation du tétrahydrate de nitrate de nickel. Enthalpie de formation d'hydrates de nitrate de nickel.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffredic**, **Claude Carel** et **Dominique Weigel**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'enthalpie de déshydratation, $\Delta H_{4-2} = 29\,660$ cal, du tétrahydrate de nitrate de nickel en dihydrate obtenue à partir de mesures calorimétriques est en accord avec la valeur de 29 097 cal issue des mesures des pressions de vapeur d'eau d'équilibre. L'entropie correspondante vaut 69,1 cal/K. Les enthalpies de formation de l'hexahydrate, du tétrahydrate et du dihydrate valent respectivement — 529,4, — 387,5 et — 242,2 kcal/mole.

1. Mesure calorimétrique de la chaleur de dissolution du dihydrate de nitrate de nickel dans l'eau. — Cette mesure a été réalisée à l'aide d'un microcalorimètre Tian-Calvet à la température de 25°C

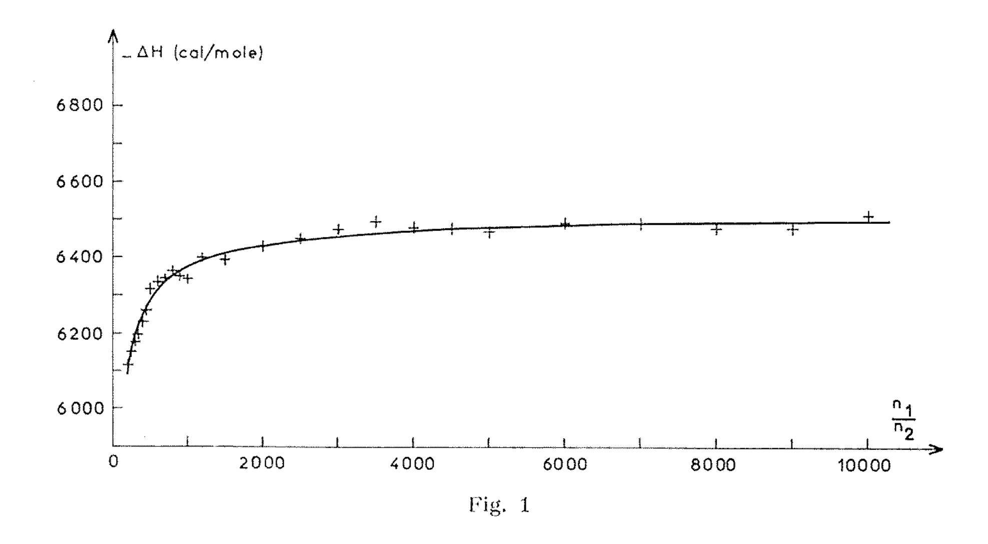


Fig. 1

suivant le mode opératoire qui a été décrit dans une Note précédente ([1]). Le sel a été obtenu à partir du tétrahydrate de nitrate de nickel placé dans un dessiccateur contenant du chlorure de calcium à une température voisine de 50°C.

La figure 1 représente les variations de la chaleur intégrale de dissolution du dihydrate en fonction du rapport du nombre de moles n_1 d'eau au

nombre de moles n_2 de sel dissous. Contrairement à ce que nous observions pour les précédents hydrates (1), la réaction de dissolution du dihydrate est exothermique et la courbe de la figure 1 n'admet pas de maximum. L'extrapolation de cette courbe pour la valeur infinie de n_1/n_2 donne la chaleur intégrale de dissolution à dilution infinie $\Delta H_2^0 = -6\,550$ cal/mole.

2. ENTHALPIE DE DÉSHYDRATATION DU TÉTRAHYDRATE DE NITRATE DE NICKEL. — Le résultat précédent permet la détermination de la variation d'enthalpie ΔH_{4-2} lors de la réaction suivante :

(1) $$Ni(NO_3)_2, 4\,H_2O_{(c)} \rightarrow Ni(NO_3)_2, 2\,H_2O_{(c)} + 2\,H_2O_{(g)}.$$

Si on considère que la dissolution du tétrahydrate et celle du dihydrate de nitrate de nickel dans l'eau à dilution infinie conduisent au même état final, les chaleurs de dissolution correspondantes étant égales à ΔH_4^0 (1) et ΔH_2^0, on montre que ΔH_{4-2} est donné par la relation

(2) $$\Delta H_{4-2} = 21\,038 + \Delta H_4^0 - \Delta H_2^0,$$

sachant que l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau est égale à 10 519 calories. Le calcul donne pour ΔH_{4-2} la valeur de 29 660 cal/mole.

3. ENTHALPIE DE FORMATION DE TROIS HYDRATES DÉFINIS DE NITRATE DE NICKEL. — Désignons par $\Delta H f^0$ l'enthalpie standard de formation de l'hexahydrate de nitrate de nickel. La réaction de dissolution de ce sel dans l'eau à dilution infinie peut s'écrire de la façon suivante :

(3) $$Ni(NO_3)_2, 6\,H_2O_{(c)} = [Ni^{++}]_{aq\,\infty} + 2\,[NO_3^-]_{aq\,\infty} + 6\,H_2O_{(l)}.$$

La variation d'enthalpie ΔH_6^0 accompagnant cette réaction a été déterminée (1) et vaut 7 465 cal. Les enthalpies standard de formation des ions Ni^{2+} et NO_3^- en solution aqueuse à dilution infinie valent respectivement $\Delta H_7^0 = -12{,}9$ kcal/mole et $\Delta H_8^0 = -49{,}58$ kcal/mole (2). D'autre part, l'enthalpie molaire standard de formation de l'eau liquide est égale à $\Delta H f_1^0 = -68{,}315$ kcal. On en déduit l'enthalpie standard de formation de l'hexahydrate de nitrate de nickel à l'aide de la relation

(4) $$\Delta H f^0 = \Delta H_7^0 + 2\,\Delta H_8^0 + 6\,\Delta H f_1^0 - \Delta H_6^0.$$

On obtient finalement pour $\Delta H f^0$ la valeur de $-529{,}4$ kcal/mole en bon accord avec la valeur de $-528{,}6$ kcal/mole qui est indiquée dans une récente Note Technique du National Bureau of Standards (2).

Connaissant l'enthalpie molaire standard de formation de l'eau à l'état gazeux $\Delta H f_2^0 = -57{,}796$ kcal/mole et les enthalpies de déshydratation ΔH_{6-4} de l'hexahydrate (1) et ΔH_{4-2} du tétrahydrate, nous avons

calculé l'enthalpie standard de formation du tétrahydrate qui vaut — 387,5 kcal/mole et celle du dihydrate qui vaut — 242,2 kcal/mole.

4. Étude thermogravimétrique de l'équilibre du tétrahydrate et du dihydrate avec la vapeur d'eau. — Dans la Note précédente déjà citée [1], nous avons indiqué la méthode, l'appareillage et le mode opératoire utilisés. L'intervalle de pression de vapeur d'eau exploré dans

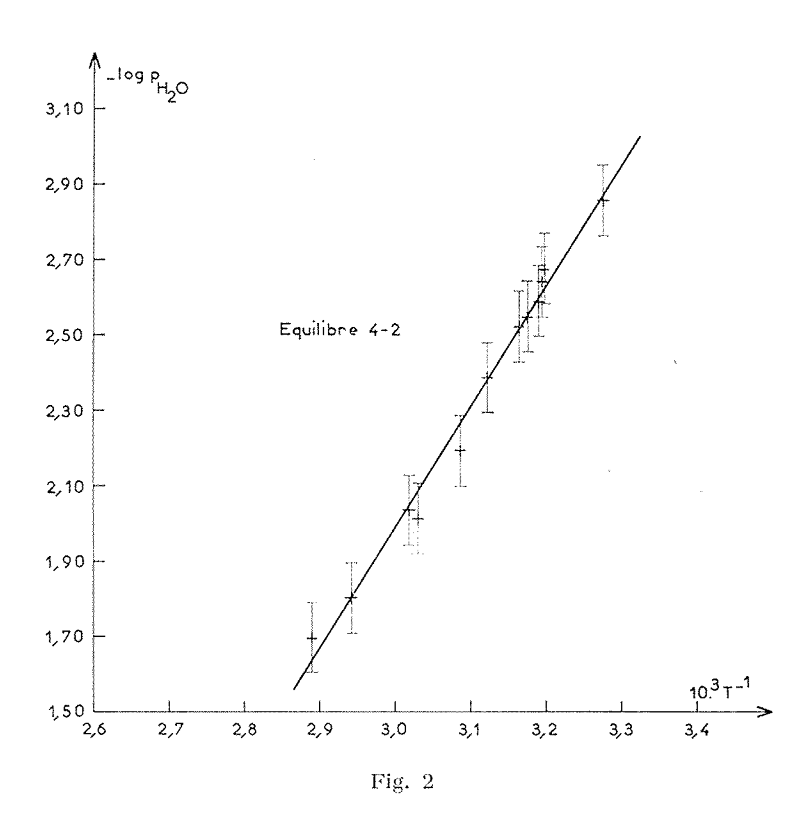


Fig. 2

le cas présent va de 1,07 à 15,50 Torr. Il est sensiblement le même que lors de l'étude précédente [1]. La figure 2 rassemble les résultats obtenus dans les coordonnées logarithme décimal de la pression de vapeur d'eau en atmosphère, inverse de la température absolue en kelvins.

La méthode des moindres carrés permet de déterminer l'équation de régression

(5) $$\log p_{H_2O} = -3179,4\ T^{-1} + 7,5527$$

avec un coefficient de corrélation linéaire entre $\log p_{H_2O}$ et T^{-1} qui vaut 0,9942. L'intervalle de confiance avec lequel cette équation permet

de calculer log p_{H_2O} est de $\pm$ 0,094. Les grandeurs thermodynamiques de référence qui s'en déduisent pour la réaction (1) sont :

$$\Delta H_{4-2} = 29\,097 \pm 2\,220 \text{ cal/mole} \quad \text{et} \quad \Delta S_{4-2} = 69{,}12 \pm 6{,}90 \text{ cal/(K.mole)},$$

les intervalles de confiance étant donnés au seuil de probabilité de 0,05. L'accord entre les termes enthalpiques ΔH_{4-2} déterminés, soit par calorimétrie (*cf.* § 2), soit par thermogravimétrie est satisfaisant.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) J.-P. AUFFREDIC, C. CAREL et D. WEIGEL, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 5.

(2) *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, Technical Notes 270-3 et 4, Nat. Bur. Stand., janvier 1968 et mai 1969.

Laboratoire de Cristallochimie
anciennement Chimie générale A,
U. E. R. « S. P. M. »,
35031 *Rennes-Cedex*,
Ille-et-Vilaine
et
École Centrale
des Arts et Manufactures,
Institut de Recherches physiques
92290 *Châtenay-Malabry*,
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence d'un soluté inerte type sphère rigide sur la structure de l'eau.* Note (*) de M. **Michel Lucas**, présentée par M. Gaston Charlot.

Un soluté type sphère rigide structure l'eau aux températures inférieures à 4° et la déstructure aux températures supérieures. Cela peut être interprété comme correspondant à une compétition entre un effet structurant correspondant à ce que l'on appelle « hydratation hydrophobe » et un effet déstructurant dû à l'énergie cinétique du soluté. Le premier effet est attribué à la plus grande solubilité du soluté dans une structure ouverte fortement liée par ponts hydrogène que dans une structure plus dense moins liée.

On admet généralement que lorsque l'on dissout dans l'eau à 25° un gaz rare ou un hydrocarbure, la présence du soluté a pour effet de renforcer les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau situées au voisinage du soluté. Lorsque celui-ci est une sphère dure, non polaire, qui n'interagit pas avec le solvant par l'intermédiaire des forces de dispersion, la variation d'énergie interne ΔU accompagnant la dissolution d'une mole de soluté est reliée au volume molaire V de celui-ci et aux coefficients de dilatation cubique α et de compressibilité β de l'eau par la relation :

$$\Delta U = \frac{\alpha T}{\beta V}.$$

Quand la température de la solution est inférieure à 4°, la variation négative d'énergie interne est interprétée comme correspondant à un renforcement des liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Quand la température est supérieure à 4°, la variation positive d'énergie interne correspond à une diminution de la force des liaisons hydrogène [1]. Un tel soluté peut donc être qualifié de structurant à basse température et de déstructurant à plus haute température. L'influence de la température se comprend plus aisément si l'on admet conformément aux hypothèses de Kauzmann et Eisenberg que le coefficient α est la somme de deux coefficients α_c et α_v [2]. α_c est ce que l'on peut appeler la partie configurationnelle du coefficient de dilatation cubique. Elle est négative et correspond au fait que lorsque l'on élève la température de l'eau, la structure ouverte de celle-ci est partiellement disloquée, provoquant ainsi une diminution de volume. La partie vibrationnelle est positive. Elle est attribuée au fait que l'amplitude des vibrations anharmoniques des molécules d'eau augmente avec la température; cela correspond à une augmentation de volume. A 4°, les deux coefficients sont égaux en valeur absolue. Au-dessous de 4°, α_c est plus grand en valeur absolue que α_v; au-dessus de 4°, c'est le contraire.

De la même façon, on peut admettre que l'énergie ΔU est la somme de deux énergies : l'une négative, c'est l'énergie interne de configuration, l'autre positive, c'est l'énergie interne de vibration. La première correspond

au fait que la dissolution du soluté dans l'eau augmente la force des liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Cela peut s'expliquer de la façon suivante : Comme la structure d'eau la plus fortement liée par ponts hydrogène est plus ouverte que la structure où ces liaisons sont partiellement rompues, le soluté est plus facilement soluble dans la première puisqu'il y a plus de place, son potentiel chimique est donc plus bas. Si l'on postule un équilibre entre la structure ouverte et la structure affaiblie, on conçoit que la présence d'un soluté inerte puisse déplacer cet équilibre dans le sens de la formation de la structure la plus ouverte puisque cela correspond à un abaissement du potentiel chimique du soluté. C'est ce qu'on appelle « hydratation hydrophobe », par laquelle on explique généralement les propriétés des solutions aqueuses d'hydrocarbure.

La contribution vibrationnelle de l'énergie interne, elle, est positive. Elle peut être interprétée comme correspondant à l'influence du soluté qui tend à affaiblir les liaisons entre molécules d'eau sous l'impact des chocs que provoque son énergie cinétique. Cette influence destructrice de structure est généralement oubliée. L'influence globale du soluté correspond donc à l'importance relative des deux effets antagonistes. L'effet déstructurant d'origine vibrationnelle l'emporte sur l'effet structurant d'origine configurationnelle aux températures supérieures à 4°. Aux températures inférieures, c'est l'inverse. 4° est donc la température d'inversion pour un soluté type sphère rigide.

En ce qui concerne les solutés moléculaires réels, genre hydrocarbure ou gaz rare, il faut en outre faire intervenir une énergie interne d'interaction qui correspond aux forces de dispersion. Il est difficile de tirer une conclusion quant à la modification de la température d'inversion provoquée par l'existence de ces forces. En effet, l'entropie de dissolution d'un soluté réel est très voisine de celle que l'on peut calculer pour un soluté type sphère rigide, de sorte qu'on ne peut pas conclure à partir de ce seul critère, qu'un soluté moléculaire se comporte différemment d'un soluté type sphère rigide [3]. Par ailleurs, cette analyse de l'influence d'un soluté type sphère rigide sur la structure de l'eau permet d'expliquer et la capacité calorifique élevée des halogénures d'ammonium quaternaires dans l'eau et aussi leur influence sur l'activité de l'eau [4].

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(¹) M. Lucas et M.-M. Marciacq-Rousselot, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 312.
(²) D. Eisenberg et W. Kauzmann, *The structure and properties of water*, Oxford, Clarendon Press, 1969, p. 188.
(³) R. A. Pierotti, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 281.
(⁴) M. Lucas et A. de Trobriand, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1361 et 1757.

Département de Génie radioactif,
B. P. n° 6,
92260 *Fontenay-aux-Roses*,
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Réalisation et étude du comportement d'une électrode à uréase réticulée*. Note (*) de MM. **Canh Tran Minh**, **Éric Sélégny** et **Georges Broun**, présentée par M. Georges Champetier.

Un nouveau procédé de fixation des enzymes sur les électrodes est décrit; des équations de diffusion-réaction sont établies et résolues sur ordinateur en vue de l'étude cinétique du comportement de ces électrodes greffées.

L'insolubilisation des enzymes au niveau des électrodes de pH ou à cations permet la mesure directe de la concentration des divers métabolites en milieu biologique dans les cas fréquents où la réaction enzymatique libère un acide ou un cation. L'inclusion des enzymes dans des gels de polyacrylamide dans ce but [(1) à (5)] présente l'inconvénient de permettre le relargage partiel des molécules enzymatiques et de donner lieu à des préparations fragiles d'un emploi délicat.

Nous nous sommes proposés de fixer ces enzymes par covalence dans une pellicule solidaire des électrodes, d'étudier la réponse de ces électrodes greffées et d'analyser leur cinétique de fonctionnement.

A titre d'exemple, nous décrirons la réalisation et le comportement d'une électrode à uréase greffée (6).

Le procédé consiste à fixer une couche d'uréase insolubilisée sur une électrode sensible aux ions ammonium (électrode « Beckman » à cations monovalents 39 137). L'uréase transforme l'urée en carbonate d'ammonium directement dosable par électrode à cations.

On peut également suivre la formation du carbonate au moyen d'une électrode à CO_2. La sensibilité et la rapidité de la réponse peuvent être améliorées par le greffage d'anhydrase carbonique (7). Des détails de cette application seront discutés ailleurs.

Dix milligrammes d'uréase à 60 U. I./mg (« Worthington ») sont dissous dans 1 ml de tampon phosphate 0,02 M, pH 6,8. On ajoute 1 ml de solution d'albumine bovine à 17,5 %, puis 0,07 ml de glutaraldéhyde à 25 %. La solution est homogénéisée par agitation pendant 2 mn.

L'électrode à cations monovalents est rincée à l'eau distillée, puis séchée avec du papier filtre. Elle est ensuite trempée dans la solution enzymatique précédente de sorte que la solution recouvre l'ensemble de la tête de l'électrode. Une fois retirée, elle est soumise à une rotation en vue de maintenir une épaisseur uniforme de solution active sur la tête de l'électrode pendant la réticulation (15 mn). L'électrode enzymatique est alors rincée à l'eau distillée.

RÉPONSE DE L'ÉLECTRODE. — Les essais de réponse de l'électrode à urée sont faits en la branchant sur l'entrée indicatrice d'une pHmètre « Radiometer » PHM 27, l'électrode de référence étant une électrode au calomel. Le potentiel pris par l'électrode de mesure est lu sur la gamme $\pm$ 700 mV du pHmètre; ce dernier est relié à un enregistreur. Toutes les mesures sont effectuées à 25°C en plongeant l'électrode enzymatique ainsi que celle de référence dans des solutions d'urée dissous dans une solution tampon pH 7. La solution tampon est choisie de manière telle que ses constituants n'interfèrent pas avec le produit de la réaction enzymatique dans la réponse de l'électrode. Ainsi, pour l'électrode à cations monovalents Beckman, nous utilisons la solution tampon Tris-HCl pour

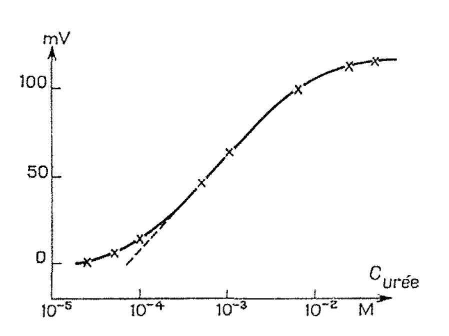


Fig. 1. — Réponse de l'électrode à uréase en fonction des concentrations (moles/l) d'urée (électrode de référence au calomel).

(- - - - -) courbe théorique obtenue si la réponse de l'électrode à cations monovalents était linéaire jusqu'à $c_{NH_4^+} < 10^{-4}$ M.

éviter la présence d'autres cations monovalents auxquels l'électrode est aussi sensible. Nous maintenons l'homogénéité de la solution à l'aide d'une agitation magnétique. En pratique, l'état quasi-stationnaire est atteint au bout d'une minute environ; la valeur du potentiel est alors notée. Entre deux mesures, l'électrode est rincée à l'eau distillée puis remise dans une solution ne contenant que la solution tampon pour permettre au potentiel de revenir à sa valeur initiale.

Les essais de fonctionnement de cette électrode avec des solutions d'urée de concentrations variant de 10^{-5} à 10^{-1} M dans du tampon Tris-HCl (0,1 M, pH 7) montrent que la différence de potentiel enregistrée à l'état quasi-stationnaire est pratiquement proportionnelle au logarithme de la concentration en urée dans le domaine des concentrations situé entre 10^{-4} et 10^{-2} M (*fig.* 1). De part et d'autre de cette région, la courbe présente un plateau.

Discussion. — A l'intérieur de la couche active fixée sur l'électrode, les concentrations c_S du substrat et c_P du produit sont déterminées par les équations de diffusion-réaction [(6), (8), (9)] :

$$\frac{\partial c_S}{\partial t} - D_S \frac{\partial^2 c_S}{\partial x^2} + V_m \frac{c_S}{K_m + c_S} = 0,$$

$$\frac{\partial c_P}{\partial t} - D_P \frac{\partial^2 c_P}{\partial x^2} - V_m \frac{c_S}{K_m + c_S} = 0,$$

D_S, D_P, coefficients de diffusion de S et de P;
V_m, vitesse maximale de la réaction enzymatique;
K_m, constante de Michaelis de l'enzyme;
x, axe perpendiculaire à la membrane;
t, temps.

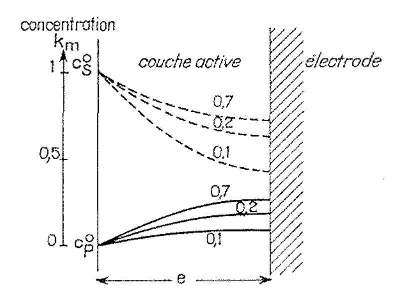


Fig. 2. — Évolution calculée des profils de concentration du substrat (- - - -) et du produit (———) dans une couche-active fixée sur une électrode pour une concentration extérieure en substrat égale au K_M.

Caractéristiques de la membrane :

$V_m = 1{,}92.10^{-6}$ mole.cm^{-3}.s^{-1}; $K_m = 2.10^{-5}$ mole.cm^{-3}; $e = 2{,}5.10^{-2}$ cm;

$\overline{D}_P = \overline{D}_S = 1{,}2.10^{-5}$ cm^2.s^{-1}; Unité de temps : $e^2/\overline{D}_S$.

État stationnaire atteint à 0,7 $e^2/\overline{D}_S$ = 36 s.

La résolution de ces équations sur ordinateur (10) nous a permis de calculer l'évolution des profils de concentration du substrat S et du produit P dans une couche-active déposée sur une électrode (*fig.* 2).

L'électrode permet de connaitre à tout moment la concentration c_p^e du produit présent sous forme de NH_4^+ au contact de l'électrode pour une concentration de substrat donnée c_s^0. Les équations différentielles de diffusion-réaction précédentes montrent que cette concentration c_p^e est directement liée à la vitesse de la réaction enzymatique :

$$v = V_m \frac{c_S}{K_m + c_S}.$$

Quand les concentrations du substrat sont en excès par rapport au K_m de l'enzyme ($c_S \gg K_m$), la courbe de réponse de l'électrode doit tendre vers un plateau, puisqu'on atteint la vitesse maximale de la réaction enzymatique.

Lorsque la concentration de substrat est inférieure au K_m de l'enzyme (le K_m de l'uréase est voisin de 2.10^{-2} M), la réponse de l'électrode doit être une fonction linéaire de la concentration en substrat puisqu'elle l'est pour le produit.

Enfin, lorsque les concentrations en substrat deviennent trop faibles pour que le produit formé puisse être détecté par l'électrode, la courbe doit présenter un plateau dans cette région.

En résumé, pour que l'électrode revêtue de sa couche-active se comporte comme un capteur chimique, il est nécessaire que la cinétique de la réaction enzymatique mise en jeu soit d'ordre 1.

Suivant la même technique de greffage enzymatique, d'autres capteurs biologiques peuvent être réalisés à partir d'autres enzymes et d'autres électrodes de base.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) G. P. HICKS et S. J. UPDIKE, *Anal. Chem.*, 38, 1966, p. 726.
(2) S. P. UPDIKE et G. P. HICKS, *Nature*, 214, 1967, p. 936.
(3) G. G. GUILBAULT et J. G. MONTALVO Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 2164.
(4) G. G. GUILBAULT et J. G. MONTALVO Jr, *Anal. Letters*, 2, (5), 1969, p. 283.
(5) G. G. GUILBAULT et E. HRABANKOVA, *Anal. Chim. Acta*, 56, 1971, p. 285.
(6) C. TRAN MINH, *Thèse*, Rouen, 1971, p. 204.
(7) G. BROUN, E. SÉLÉGNY, C. TRAN MINH et D. THOMAS, *F. E. B. S. Letters*, 7, (3), 1970, p. 223.
(8) D. THOMAS, *Thèse*, Rouen, 1971.
(9) E. SÉLÉGNY, J. P. KERNEVEZ, G. BROUN et D. THOMAS, *Physiol. Vég.*, 9, (1), 1971, p. 51.
(10) J. P. KERNEVEZ, *Thèse*, Paris, 1972.

Laboratoire de Biochimie Médicale,
Hôpital Charles Nicolle,
76038 *Rouen,*
Seine-Maritime

et Laboratoire de Chimie Macromoléculaire,
Faculté des Sciences de Rouen,
76000 *Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du sulfate de 7-chloro-4-(4-diéthylamino-1-méthylbutyl-amino) quinoline (sulfate de chloroquine).* Note (*) de MM. **Jean-Michel Léger** et **Jean-Pierre Bideau**, présentée par M. Jean Wyart.

Excellent antipaludéen, cette substance présente actuellement un grand intérêt au point de vue biologique, car elle se fixe sur l'ADN.

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente du mélange méthanol-isopropanol.

Leur composition est représentée par :

(7-chloroquinoléine, le C4 portant le groupe) $NH-CH(CH_3)-(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$, SO_4H_2 , H_2O

Maille et groupe spatial. — Le groupe spatial est $P\,2_1\,2_1\,2_1$ et les paramètres de la maille sont :

$$a = 9{,}003 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \qquad b = 19{,}815 \pm 0{,}010\ \text{Å}, \qquad c = 11{,}737 \pm 0{,}008\ \text{Å}.$$

Détermination de la structure. — La structure a été déterminée en utilisant le processus de la multisolution décrit par G. Germain et

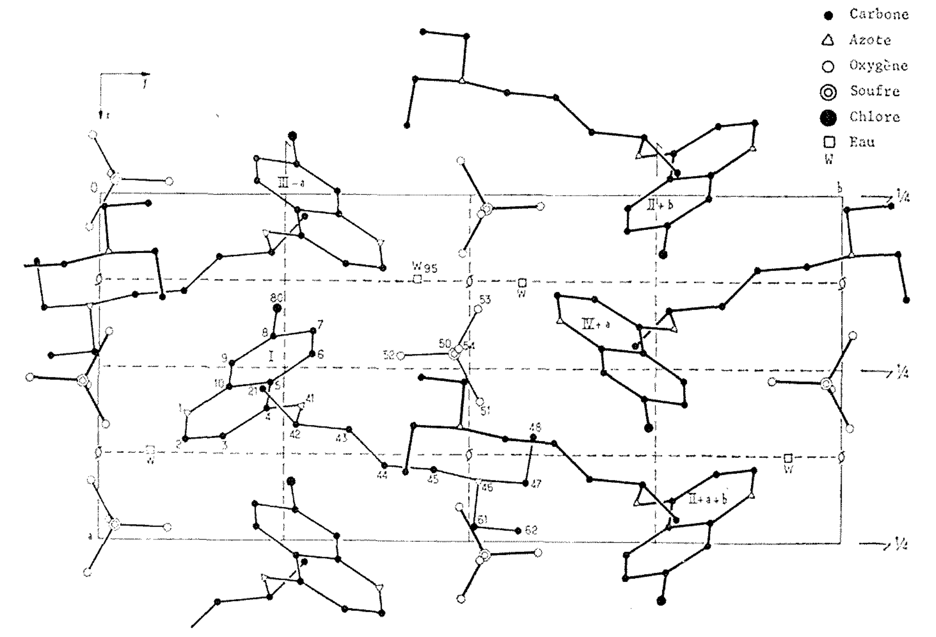


Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à l'axe oz.

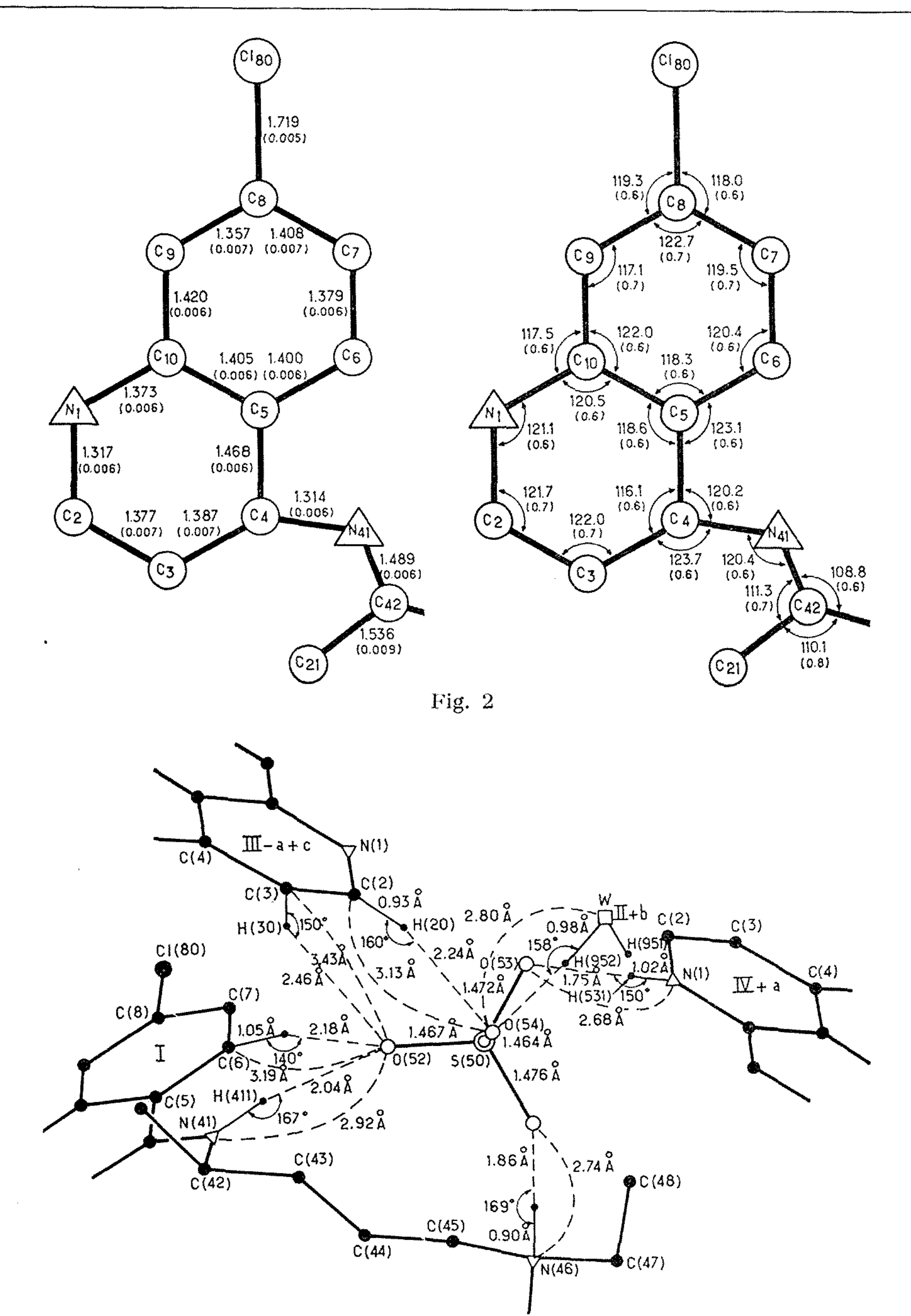


Fig. 3. — Environnement de la molécule de H_2SO_4.

coll. [1]. L'analyse des figures de mérite a permis de trouver sans ambiguïté la bonne séquence de phases. Les synthèses de Fourier ont été effectuées à partir de 250 d'entre elles.

Après plusieurs cycles d'affinement et après avoir placé les atomes d'hydrogène, le facteur résiduel a atteint la valeur de 0,063.

Stéréochimie du noyau quinoline. — Les deux cycles du noyau quinoline sont parfaitement plans. Toutefois, on observe une dissymétrie dans les longueurs de liaison et certaines d'entre elles s'écartent notablement des valeurs généralement admises (*fig.* 2). La présence de liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène de l'ion SO_4 et les atomes d'hydrogène des groupements imide pourrait peut-être expliquer les raccourcissements observés.

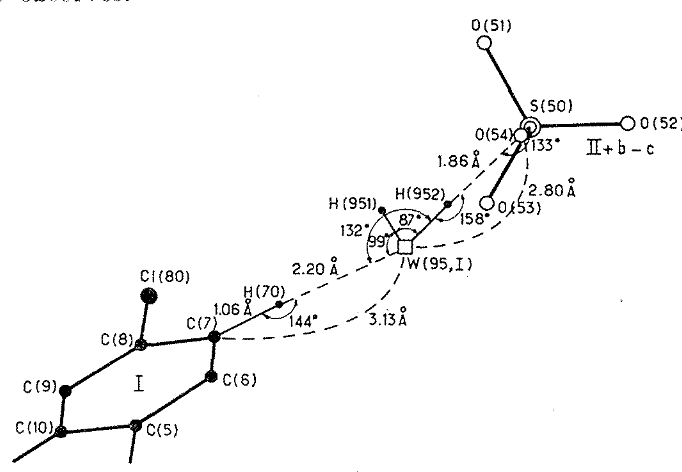


Fig. 4. — Environnement de la molécule d'eau.

Interactions moléculaires. — La cohésion cristalline est assurée principalement par des liaisons hydrogène. On notera en particulier le transfert des deux protons de H_2SO_4 sur les atomes d'azote de l'hétérocycle et de l'ammonium substitué en bout de chaîne, et l'établissement de liaisons de type N—H...O (*fig.* 3).

Des « liaisons » C—H...O sont également observées, mais il ne s'agit pas de liaisons hydrogène à proprement parler (*fig.* 3 et 4) [(2), (3), (4)].

Les interactions du chlore et de la chaîne alkyle-amino-alkyle sont peu nombreuses.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A, 27, 1971, p. 368.
(2) B. M. Craven et G. L. Garland, Communication personnelle.
(3) J. Donohue, *Structural chemistry and molecular biology*, A. Rich et N. Davidson, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1968.
(4) D. J. Sutor, *Nature*, 195, 1962, p. 68.

Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline associé au C. N. R. S., Université de Bordeaux I, 351, *cours de la Libération,* 33405 *Talence, Gironde.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristallographique de la forme quadratique du nitroxyde tétraméthyl-2.2.6.6-pipéridine oxyle* 1. Note (*) de

Mmes Annie Capiomont, Denise Bordeaux et Janine Lajzerowicz, transmise par M. Louis Néel.

Le nitroxyde tétraméthyl-2.2.6.6 pipéridine-oxyle 1 possède trois formes cristallographiques (monoclinique, orthorhombique et quadratique). Nous avons résolu la structure de la forme quadratique désordonnée.

Ce composé, que nous appellerons « tanane », de formule $C_5H_{18}NO$ (*fig.* 1) a été synthétisé au Laboratoire de Chimie organique physique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble. Il a fait dans notre groupe l'objet d'études physicochimiques qui ont permis :

1° de trouver l'existence de trois formes cristallographiques stables (monoclinique, orthorhombique et quadratique), et de préciser leurs conditions d'existence;

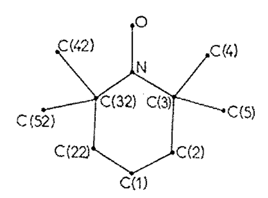


Fig. 1. — Molécule de « tanane ».

2° d'élucider la structure cristallographique des formes monoclinique et quadratique. C'est essentiellement de cette dernière que nous parlerons ici.

1. Les trois formes cristallographiques. — Des mesures d'analyse thermique différentielle, couplées avec des clichés de diffraction des rayons X sur poudre et des mesures de chaleur spécifique ont permis de trouver que les trois formes se succédaient dans l'ordre suivant :

1° *Forme basse température monoclinique* [isomorphe du tétraméthyl-2.2.6.6 pipéridinol oxyle-1 (³), (⁴)]

$a = 6{,}618$ Å,
$b = 14{,}36$ Å,
$c = 5{,}879$ Å,
$\beta = 119°{,}08$,
Z = 2 molécules par maillle.

Les molécules sont en position spéciale et possèdent un plan de symétrie.

2° *Forme intermédiaire orthorhombique* obtenue uniquement en poudre. Groupe d'espace présumé F $dd2$:

$$(\text{Maille à } -20°\text{C}) \begin{cases} a = 22{,}86 \text{ Å}, \\ b = 21{,}48 \text{ Å}, \\ c = 8{,}01 \text{ Å}, \\ Z = 16 \text{ molécules par maille.} \end{cases}$$

3° *Forme haute température quadratique* (température de fusion : 38°C). Groupe d'espace I $4_1 md$ ou I $\bar{4}2d$:

$$a = b = 15{,}80 \text{ Å}, \quad c = 8{,}130 \text{ Å}, \quad Z = 8 \text{ molécules par maille.}$$

La différence d'entropie à la transition orthorhombique-quadratique ainsi qu'un net affinement de la raie de résonance magnétique nucléaire à cette transition permettent d'affirmer que la molécule de tanane est en mouvement dans la forme quadratique.

La maille orthorhombique provient d'une faible déformation de la maille quadratique, les groupes I $4_1 md$ et I $\bar{4}2d$ s'obtiennent par l'introduction d'un élément de symétrie d'ordre 2 supplémentaire dans le groupe F $dd2$ (1 miroir dans le cas I $4_1 md$ et un axe 2 dans le cas de I $\bar{4}2d$). Les deux positions d'équilibre de la molécule en mouvement dans la phase quadratique se correspondent donc par cet élément de symétrie d'ordre 2.

2. Détermination de la structure de la phase quadratique. désordonnée.

1° *Enregistrement des intensités.* — Nous avons utilisé un monocristal obtenu par sublimation à température ambiante. Le cristal, de 0,2 mm de côtés, a été placé en tube capillaire scellé. 359 intensités de diffraction indépendantes ont été collectées à 20°C, pour des angles de Bragg $\theta < 70°$ ($\lambda k\alpha$ du cuivre). Elles ont été mesurées sur le goniomètre à quatre cercles « Siemens » de l'Institut Laüe-Langevin de Grenoble.

2° *Recherche de la structure.* — Le squelette de la molécule est connu, la structure de la phase monoclinique ayant été affinée dans notre groupe [1].

La comparaison des mailles monoclinique, quadratique et orthorhombique ainsi que des mesures de résonance paramagnétique électronique sur monocristal (variation du tenseur $\bar{g}$ en fonction de l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique appliqué), nous ont suggéré une orientation approximative de la molécule dans la maille quadratique.

Une étude de l'encombrement stérique dans le groupe orthorhombique a alors permis de trouver deux plages possibles pour localiser la molécule.

Nous avons ensuite procédé a des essais d'affinement par bloc moléculaire grâce au programme Orion [2], pour les deux groupes quadratiques possibles et pour les deux plages permises par l'encombrement stérique.

Pour ces essais, 101 réflexions ont été utilisées ($\theta < 30°$); les paramètres d'orientation et de translation de la molécule sont variables ainsi que le facteur d'échelle. Le facteur de température global est gardé fixe, $B = 7{,}0\ \text{Å}^2$.

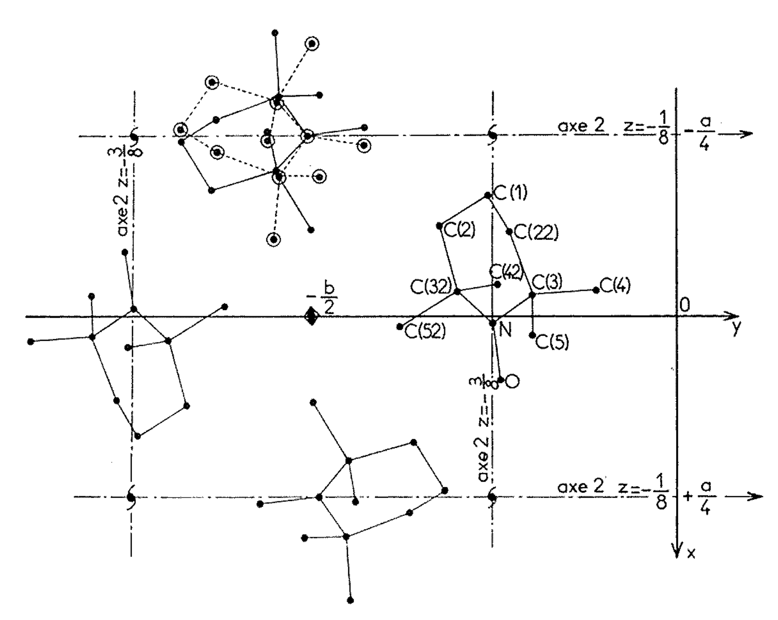


Fig. 2. — Projection de la structure sur le plan *a*, *b*.
Nous avons indiqué le désordre par la molécule en pointillé sur une seule des positions.

Seul le groupe I $\bar{4}$2 *d* pour une des plages a permis de descendre en quatre cycles d'affinement à un résidu R = 0,29.

3° *Affinement de la structure.* — Toujours avec le programme d'affinement par bloc moléculaire, nous avons utilisé toutes les intensités de diffraction et affiné le facteur de température global. Ce dernier s'est stabilisé à 6,8 Å^2. Le résidu R est descendu à 0,17. Une pondération égale à l'unité à été choisie pour toutes les intensités.

Nous avons arrêté l'affinement à ce stade.

4° *Description de la structure.* — Le tableau donne les coordonnées des atomes.

La figure 2 montre la projection de la demi-maille sur le plan $a + b$. On peut voir que le mouvement se faisant autour de l'axe 2, on peut l'interpréter de deux façons :

— Rotation de la molécule de 180° autour de l'axe 2;

— Inversion du cycle de la molécule.

TABLEAU

Coordonnées cristallographiques des atomes

	U	V	W
C (1)	—0,244	—0,687	—0,154
C (2)	—0,272	—0,638	—0,299
C (22)	—0,175	—0,642	—0,067
C (3)	—0,306	—0,551	—0,255
C (32)	—0,201	—0,555	—0,003
C (4)	—0,396	—0,557	—0,182
C (42)	—0,256	—0,563	0,152
C (5)	—0,307	—0,495	—0,408
C (52)	—0,122	—0,503	0,034
N	—0,250	—0,510	—0,132
O	—0,263	—0,431	0,105

3. CONCLUSION. — Nous pensons continuer l'affinement de la structure en relâchant certaines contraintes de l'affinement par bloc moléculaire (en ne gardant par exemple que la contrainte d'un miroir pour la molécule).

Des études plus précises de la structure et une analyse détaillée des mesures physico-chimiques signalées au début de cette Note seront publiées ultérieurement.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) D. BORDEAUX, J. LAJZEROWICZ, R. BRIÈRE, H. LEMAIRE et A. RASSAT (à paraître).
(2) D. ANDRÉ, R. FOURME et M. RENAUD, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 2371.
(3) L. J. BERLINER, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 1198.
(4) J. LAJZEROWICZ, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 196.

Laboratoire de Spectrométrie physique associé au C. N. R. S.,
Université Scientifique et Médicale de Grenoble,
B. P. n° 53, Centre de Tri,
38041 *Grenoble-Cedex,*
Isère.

CHIMIE MINÉRALE. — *Données préliminaires sur la structure cristalline du solvate* $CdCl_2$, 2 CH_3 $(CH_2)_3$ NH_2. Note (*) de M. **Jean-François Le Querler** et Mme **Maryannick Ledesert**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude sur cristal unique au moyen d'enregistrements de Weissenberg et de précession a permis d'indexer le diagramme de poudre du solvate du chlorure de cadmium avec deux molécules de butylamine dans le système orthorhombique, de déterminer les paramètres et le groupe spatial. La maille contient deux molécules de solvate.

La préparation et les propriétés thermochimiques du composé $CdCl_2$, 2 CH_3 $(CH_2)_3$ NH_2 ont fait l'objet d'une étude antérieure [(1), (2)]. Ce solvate, stable à l'air à la température ambiante, cristallise par évaporation lente en plaquettes de forme losange. Les faces les plus développées sont parallèles à (100) et limitées par des arêtes $\langle 011 \rangle$. Les cristaux sont incolores et transparents, ils présentent un clivage plan très facile (100) et un autre clivage dont une direction est [001].

L'étude cristallographique a été effectuée en utilisant la méthode des poudres et du cristal unique. Elle se poursuit actuellement par des enregistrements à l'aide de chambres de Weissenberg et de précession. Tous ces diagrammes ont été réalisés avec la raie K_α du cuivre.

Les clichés de Weissenberg (strates $h\,k\,0$, $h\,k\,1$, $h\,k\,2$) ont été réalisés par rotation autour de l'axe $\vec{c}$. Pour la précession, les strates utilisées ont été $0\,k\,l$ et $h\,0\,l$.

Les résultats obtenus indiquent que le cristal de $CdCl_2$, 2 CH_3 $(CH_2)_3NH_2$ est orthorhombique. Ses paramètres, après affinement par la méthode des moindres carrés à partir du diagramme de poudre, ont les valeurs suivantes :

$$a = 29{,}85 \pm 0{,}04\ \text{Å}, \qquad b = 4{,}140 \pm 0{,}006\ \text{Å}, \qquad c = 5{,}62 \pm 0{,}01\ \text{Å}.$$

Les extinctions systématiques observées portent sur $h\,k\,0$ pour

$$h + k = 2\,n + 1;$$

$h\,0\,0$ pour $h = 2\,n + 1$ et $0\,k\,0$ pour $k = 2\,n + 1$. Ces extinctions sont compatibles avec les groupes spatiaux P *mmn* et P $m\,2_1\,n$.

La masse volumique des cristaux a été mesurée, à la température ordinaire, au picnomètre. Les liquides utilisés ont été l'eau et le dioxanne. Les résultats obtenus sont identiques : $d_{\text{mes}} = 1{,}57 \pm 0{,}02$ g/cm³. Le volume de la maille calculé à partir des valeurs des paramètres a, b, c, données ci-dessus est $V = (695 \pm 5)$ Å³.

Cette valeur correspond à la présence de deux molécules de solvate $CdCl_2$, 2 $CH_3(CH_2)_3NH_2$ par maille. La masse volumique calculée est

$$d_{\text{calc}} = 1{,}57 \pm 0{,}02\ \text{g/cm}^3.$$

Nous avons rassemblé dans le tableau les premières distances réticulaires observées et calculées ainsi que les intensités observées.

TABLEAU

$h\ k\ l$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I	$h\ k\ l$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I
2 0 0...	15,017	14,924	TF	10 0 1...	2,631	2,636	m
4 0 0...	7,468	7,462	m	4 0 2...		2,631	
0 0 1...	–	5,622	–	7 1 1...		2,627	
1 0 1...	5,521	5,525	m	9 1 0...	2,589	2,589	m
2 0 1...	5,254	5,261	f	5 0 2...	–	2,543	–
6 0 0...	4,970	4,975	tf	12 0 0...	2,487	2,487	m
3 0 1...	4,905	4,895	TF	8 1 1...		2,486	
4 0 1...	4,501	4,491	tf	6 0 2...	2,449	2,447	m
1 1 0...	4,103	4,102	TF	11 0 1...		2,444	
5 0 1...	–	4,093	–	9 1 1...	–	2,351	–
3 1 0...	–	3,823	–	7 0 2...	–	2,347	–
8 0 0...	–	3,731	–	0 1 2...	2,321	2,326	F
6 0 1...	3,721	3,726	tf	1 1 2...		2,319	
5 1 0...	3,402	3,403	m	2 1 2...	–	2,298	–
7 0 1...		3,398		12 0 1...	–	2,275	–
0 1 1...	–	3,334	–	11 1 0...	2,267	2,270	F
1 1 1...	3,313	3,314	f	3 1 2...		2,265	
2 1 1...	3,254	3,254	TF	8 0 2...	2,248	2,245	f
3 1 1...	3,161	3,161	F	10 1 1...	2,226	2,224	f
8 0 1...	–	3,109	–	4 1 2...		2,221	
4 1 1...	3,046	3,044	F	5 1 2...	2,169	2,167	m
10 0 0...	–	2,985	–	9 0 2...	–	2,144	–
7 1 0...	2,970	2,971	tf	14 0 0...	–	2,132	–
5 1 1...	2,910	2,911	m	13 0 1...	–	2,126	–
9 0 1...	2,856	2,857	tf	6 1 2...	–	2,107	–
0 0 2...	–	2,811	–	11 1 1...	–	2,105	–
1 0 2...	–	2,799	–	0 2 0...	2,074	2,071	m
6 1 1...	2,771	2,770	m				
2 0 2...	–	2,763	–				
3 0 2...	2,709	2,705	tf				

TF, très forte; F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) M. A. BERNARD, F. BUSNOT et J. F. LE QUERLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4275.

(2) M. A. BERNARD, F. BUSNOT et J. F. LE QUERLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3136.

Laboratoire de Chimie minérale B,
U. E. R. de Sciences de Caen,
Laboratoire
de Cristallographie-Minéralogie,
Équipe de Cristallographie et Chimie du Solide,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
U. E. R. de Sciences,
Esplanade de la Paix,
14000 Caen, Calvados.

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux. La structure moléculaire du nouveau sulfure d'azote bicyclique* $S_{11}N_2$. Note (*) de MM. **Henri Garcia-Fernandez**, **Henry G. Heal** et Mlle **Geneviève Teste de Sagey**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude, par les rayons X, d'un monocristal de $S_{11}N_2$, confirme l'hypothèse (1) d'une conformation moléculaire à deux cycles condensés, octogonaux, d'atomes de soufre et d'azote repliés autour d'un axe N—N qui leur sert de charnière. Les liaisons des atomes d'azote avec les trois atomes de soufre contigus $\mathrm{S{\diagdown}\overset{}{N}{\diagup}S}$ (N—S) ont une conformation plane; par conséquent, l'hybridation de l'azote est sp^2. La liaison S—N égale à 1,68 Å implique l'utilisation des électrons π de l'azote et donne aux deux cycles un caractère aromatique évident, ce qui explique l'inertie chimique de $S_{11}N_2$. Le dimorphisme α et β de $S_{11}N_2$ est le résultat d'une disposition différente de 4 molécules dans la maille cristalline monoclinique; symétrie $P\,2_1/c$ pour α et symétrie $C\,2/c$ pour β.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit la méthode chimique de préparation d'un sulfure d'azote, $S_{11}N_2$, à deux cycles octogonaux condensés. Rappelons brièvement que la réaction entre l'imine hétérocyclique minérale $S_6(NH)_2$, 1, 3, et le chloropentasulfane Cl_2S_5 donne un composé de formule $S_{11}N_2$.

$$S_6(NH)_2 + Cl_2S_5 \rightarrow 2\,ClH + S_{11}N_2$$

Les deux atomes d'azote en position 1,3 du $S_6(NH)_2$ sont reliés, après réaction, par une chaîne de 5 atomes de soufre supplémentaires qui forment ainsi un deuxième cycle. $S_{11}N_2$ purifié par chromatographie sur silice activée, cristallise dans le sulfure de carbone, sous deux formes : α octaédrique et β prismatique. Une cristallisation lente donne presque exclusivement des octaèdres. En revanche, une cristallisation rapide donne de préférence des prismes lamellaires. Les deux formes sont monocliniques. L'étude des courbes de solubilité dans le sulfure de carbone, à différentes températures (*fig.* 1) révèle que le point de rencontre des deux courbes se situe à $+ 21,5°$ et correspond vraisemblablement à l'équilibre de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

Afin de déterminer la forme de la molécule de $S_{11}N_2$, nous avons opéré par diffraction de rayons X selon la méthode de Weissenberg, en utilisant

un petit monocristal de chacune des deux formes, de manière à éviter la correction d'absorption. Nous avons opéré avec le rayonnement d'une anticathode de cuivre, filtré par une feuille de nickel ($\lambda = 1{,}5405$ Å) et en utilisant la technique des films multiples jusqu'à 6 par strate. Les diagrammes ont été obtenus suivant les axes a et c et en équiinclinaison jusqu'à un angle proche de 45° afin d'explorer complètement tout l'espace réciproque. La mesure des intensités des taches de diffraction de 2 540 plans indépendants pour la forme α et de 1185 plans pour la forme β est le point de départ d'un traitement mathématique réalisé sur ordinateur « CDC » 3600 et « IBM » 370/165 du Centre de Calcul CIRCE d'Orsay à l'aide des programmes appropriés. En absence d'atome lourd, la détermination

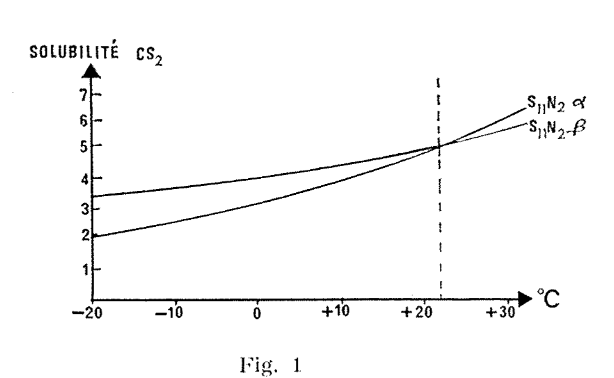


Fig. 1

des phases relatives des facteurs de structure s'effectue par la méthode d'addition symbolique de Karle qui affecte à un ensemble des facteurs de structure des phases linéairement dépendantes des phases symboliques choisies. Sur les sections de Fourier les maximums de densité électronique révèlent les positions des atomes. L'affinement des coordonnées atomiques permet le calcul des angles de liaison et des distances des atomes de la molécule. Après plusieurs cycles d'affinement, le coefficient de reliabilité R est de :

$$R = \frac{\sum [F_o - F_c]}{\sum [F_o]} = 0{,}07$$

pour la forme α et de 0,11 pour la forme β. Les paramètres moléculaires sont les suivants :

Distances $\begin{cases} S - S = 2{,}04 \text{ Å}, \\ S_1 - N = 1{,}68 \text{ Å}, \\ S_2 - N = 1{,}70 \text{ Å}. \end{cases}$ Angles $\begin{cases} S_2 - N - S_2 = 117°, \\ S - S - S = 105°, \\ S_1 - N - S_2 = 121{,}5°. \end{cases}$

La molécule de $S_{11}N_2$ a dans les deux formes cristallines la conformation « chaise-bateau-chaise » et se présente comme une cage ouverte indiquée sur la figure 2.

Les trois liaisons issues de l'azote vers les trois atomes de soufre suivent des directions coplanaires faisant entre elles des angles proches de 120°, l'hybridation de l'azote est ici sp^2 et la liaison S—N plus forte que dans le cas d'une liaison simple, indique qu'une partie des électrons 2 p_z de l'azote entre en conjugaison avec les atomes de soufre, ce qui confère à la molécule un certain caractère aromatique et explique sa notable inertie chimique.

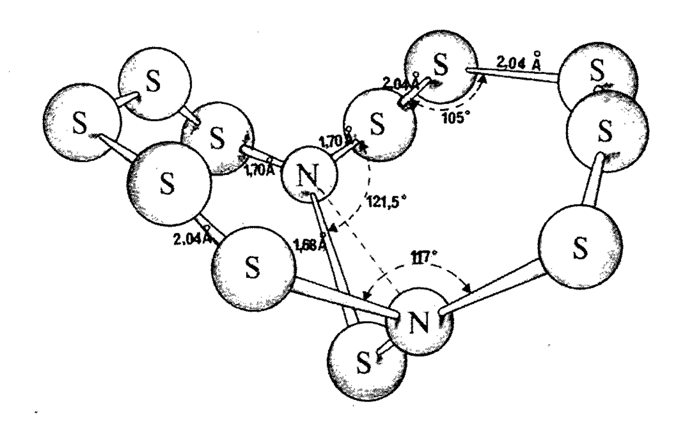


Fig. 2. — $S_{11}N_2$

Ainsi, $S_{11}N_2$ ne réagit pas avec le trichlorure de bore, BCl_3, et en outre, il est insoluble dans l'acide sulfurique concentré et l'acide acétique anhydre.

Cette étude révèle aussi la nature profonde du dimorphisme cristallin de $S_{11}N_2$. Dans la forme α la maille élémentaire cristalline monoclinique contient 4 molécules disposées suivant une symétrie P $2_1/c$, elle a pour paramètres :

$$\left.\begin{aligned} a &= 8,48\ \text{Å} \\ b &= 14,12\ \text{Å} \\ c &= 10,86\ \text{Å} \\ \beta &= 114°5 \end{aligned}\right\}\quad V_0 = 1183\ \text{Å}^3.$$

Dans la forme β la maille monoclinique contient aussi 4 molécules, mais elles sont disposées suivant une symétrie différente C $2/c$. Cette forme a pour paramètres :

$$\left.\begin{aligned} a &= 16,65\ \text{Å} \\ b &= 5,57\ \text{Å} \\ c &= 14,12\ \text{Å} \\ \beta &= 115° \end{aligned}\right\}\quad V_0 = 1182\ \text{Å}^3.$$

La structure de la molécule de $S_{11}N_2$ est identique dans les deux formes.

Le calcul complet de la structure cristalline fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) H. G. Heal, M. S. Shahid et H. Garcia-Fernandez, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1543.

C. N. R. S.,
Groupe des Laboratoires de Bellevue,
Molécules minérales cycliques,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue,*
Hauts - de - Seine
et
Department of Chemistry,
Queen's University
of Belfast, Northern Ireland,
Grande-Bretagne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractérisation et comparaison structurales de niobates de type pyrochlore*. Note (*) de MM. **Henry Brusset**, **René Mahe** et **U. Aung Kyi**, présentée par M. Paul Bastien.

Plusieurs composés définis existant dans le système binaire PbO-Nb_2O_5 admettent des structures de type pyrochlore, les caractéristiques de leur maille cristallographique étaient généralement mal connues [(1), (2), (3)]; celles des composés 5 PbO-2 Nb_2O_5 et 2 PbO-Nb_2O_5 ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristaux. En outre, une étude du système ternaire Nb_2O_5-PbO-ZnO a permis de mettre en évidence une phase $Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$, également de type pyrochlore, qu'il est possible de relier structuralement aux composés binaires précédents.

Dans le système binaire PbO-Nb_2O_5 tous les composés définis, riches en plomb, peuvent être rattachés au type pyrochlore : la richesse des transformations dans ces composés isotypes offre donc un terrain de recherche particulièrement intéressant.

Les préparations des composés ont été effectuées par traitement thermique des oxydes en creuset de platine à l'air. Les diagrammes de poudre ont été enregistrés sur diffractomètre « Philips » PW 1330 et les diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg sur chambre « Nonius ». Les programmes d'affinement des paramètres de maille à partir des distances interréticulaires expérimentales ont été exécutés sur ordinateur « IBM » 1130.

Le composé $Pb_5Nb_4O_{15}$ a été obtenu sous forme monocristalline à partir du composé 3 PbO-Nb_3O_2 dont la fusion non congruente donne lieu à la réaction :

$$2\,(3\,PbO\text{-}Nb_2O_5) \rightarrow Pb_5Nb_4O_{15} + PbO \quad \text{à } 985^{\circ}C.$$

L'interprétation des différents diagrammes de diffraction a permis de définir une maille de symétrie monoclinique (groupe C $2/m$, C 2 ou C m)

$$a = 12{,}948 \pm 0{,}009\ \text{Å}, \quad b = 7{,}419 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \quad c = 39{,}700 \pm 0{,}017\ \text{Å},$$
$$= 126^{\circ}66 \pm 0^{\circ}03 \quad \text{(tableau I).}$$

La densité mesurée par pycnométrie ($d_{mes} = 7{,}1$) correspond à l'existence de 16 groupements $Pb_{2,5}Nb_2O_{7,5}$ par maille.

Le composé $Pb_2Nb_2O_7$ a été préparé sous forme monocristalline par fusion du mélange stœchiométrique à 1300°C. La maille est encore de symétrie monoclinique (groupe (C $2/m$, C 2, ou C m) :

$$a = 13{,}021 \pm 0{,}012\ \text{Å}, \quad b = 7{,}483 \pm 0{,}006\ \text{Å}, \quad c = 34{,}634 \pm 0{,}018\ \text{Å},$$
$$= 125^{\circ}18 \pm 0^{\circ}04 \quad \text{(tableau II).}$$

La densité mesurée ($d_{mes} = 7{,}8$) correspond à 16 groupements $Pb_2Nb_2O_7$ par maille.

TABLEAU I

$Pb_5Nb_4O_{15}$

h	k	l	d_{hkl} obs.	d_{hkl} calc.	I/I_0
0	0	4	7,99	7,96	2
$\bar{2}$	0	3	6,39	6,41	<1
1	1	1	6,35	6,34	1
1	1	4	5,88	5,89	<1
1	1	1	5,56	5,58	1
$\bar{2}$	0	7	5,34	5,35	2
$\bar{1}$	1	7	4,44	4,45	<1
$\bar{1}$	1	8	4,00	4,02	1
0	2	0	3,71	3,70	3
0	2	5	3,20	3,20	41
$\bar{4}$	0	9	3,18	3,19	100
$\bar{4}$	0	4	3,06	3,06	12
$\bar{2}$	2	8	2,945	2,947	3
$\bar{2}$	0	14	2,784	2,781	3
$\bar{4}$	0	14	2,685	2,678	3
1	1	9	2,680	2,674	4
1	3	2	2,330	2,331	1
$\bar{2}$	2	14	2,226	2,225	5
$\bar{5}$	1	18	2,023	2,022	<1
3	3	0	2,012	2,012	<1
5	1	1	1,9301	1,9286	<1
4	0	6	1,9224	1,9232	4
$\bar{2}$	0	20	1,8659	1,8665	1
$\bar{1}$	3	15	1,7142	1,7139	<1
2	2	13	1,6433	1,6436	<1
$\bar{5}$	1	24	1,6111	1,6125	5
$\bar{5}$	3	18	1,6034	1,6017	4
0	0	20	1,5922	1,5925	9
4	0	11	1,5317	1,5315	4

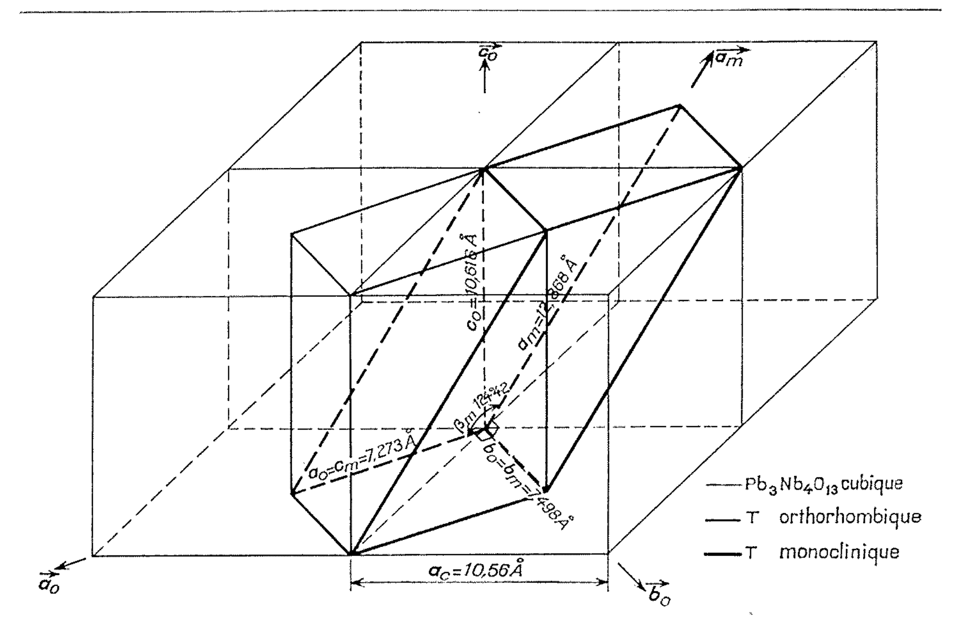
TABLEAU II

$Pb_2Nb_2O_7$

h	k	l	d_{hkl} obs.	d_{hkl} calc.	I/I_0
0	0	4	7,08	7,07	4
$\bar{1}$	1	1	6,42	6,44	1
$\bar{2}$	0	2	6,31	6,32	2
$\bar{1}$	1	4	5,64	5,64	2
0	0	7	4,03	4,04	2
0	2	1	3,70	3,70	1
0	0	8	3,53	3,53	9
$\bar{4}$	0	8	3,17	3,18	22
$\bar{4}$	0	4	3,16	3,16	19
0	0	9	3,14	3,14	100
$\bar{3}$	1	10	3,05	3,05	59
3	1	2	2,828	2,825	3
2	2	3	2,663	2,663	13
$\bar{1}$	3	3	2,427	2,430	1
2	0	14	2,404	2,405	1
$\bar{1}$	1	13	2,306	2,307	1
0	0	13	2,176	2,177	1
2	2	8	2,011	2,008	2
$\bar{2}$	2	15	1,9161	1,9146	3
2	2	9	1,9040	1,9011	12
$\bar{4}$	2	16	1,8644	1,8654	12
0	0	17	1,6652	1,6651	1
$\bar{4}$	2	19	1,6411	1,6384	1
$\bar{3}$	3	16	1,6298	1,6307	4
2	0	14	1,6043	1,6074	9
1	3	12	1,5921	1,5908	10
0	0	18	1,5733	1,5726	7
1	1	16	1,5665	1,5667	4
$\bar{1}$	3	16	1,5284	1,5288	4

Le composé $Pb_3Nb_4O_{13}$ possède une maille cubique à faces centrées (a_c = 10,560 Å), son diagramme de poudre a déjà été *indicé* [1].

La phase T = $Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{(7-x+y-2,5z)}$ a été obtenue dans un domaine situé entre les compositions 3 PbO-Nb_2O_5 et 3 PbO-ZnO-Nb_2O_5 (limites exclues). Les monocristaux sont obtenus par un double traitement thermique (1000°C pendant 16 h, puis 1500°C pendant 2 h) suivi d'un refroi-



dissement lent. La maille la plus symétrique est orthorhombique

$$a_o = 7,273 \pm 0,012 \text{ Å}, \qquad b_o = 7,498 \pm 0,004 \text{ Å},$$
$$c_o = 10,616 \pm 0,008 \text{ Å} \quad (\text{groupe I}\,mma) \quad (\text{tableau III}).$$

La densité expérimentale de 7,0, un nombre de groupements Z = 4 et l'examen de zones de démixtion limitant le domaine d'existence de la

TABLEAU III

$Pb_{2-x}Zn_yNb_{2-z}O_{7-(x+y)-2,5z}$

h k l	d_{hkl} obs.	d_{hkl} calc.	I/I₀
0 1 1	6,12	6,12	6
0 1 3	3,20	3,20	3
0 2 2	3,06	3,06	100
0 0 4	2,652	2,654	14
2 2 0	2,605	2,610	6
0 3 1	2,432	2,433	4
1 0 5	2,039	2,038	1
0 4 0	1,8745	1,8744	22
1 4 1	1,7917	1,7891	1
3 0 5	1,5982	1,5973	23
0 4 4	1,5302	1,5311	9

phase T conduisent à assigner en première approximation les valeurs des coefficients de la formule non stœchiométrique :

$$0,05 < x < 0,2; \qquad 0 < y < 0,6; \qquad 0,7 < z < 0,8.$$

La comparaison entre les structures de ces quatre phases isotypes met en évidence la série de déformations suivantes (*fig.*) :

$Pb_3Nb_4O_{13}$ ——→	T ——→	$Pb_5Nb_4O_{15}$ et $Pb_2Nb_2O_7$
cubique (F)	orthorhombique (I) [monoclinique (C)]	monocliniques (C)

Le passage de la maille cubique de $Pb_3Nb_4O_{13}$ à la maille orthorhombique de T correspond à la déformation suivante : $a_0 \simeq b_0 \simeq a_c \sqrt{2}/2$ et $c_0 \simeq a_c$.

En outre, le réseau orthorhombique de T peut aussi être décrit avec une maille monoclinique ($a_m = 12{,}868$ Å, $b_m = 7{,}498$ Å, $c_m = 7{,}273$ Å et $\beta_m = 124°42$) dont les analogies avec les mailles monocliniques de $Pb_5Nb_4O_{15}$ et $Pb_2Nb_2O_7$ sont évidentes. Il a également été possible d'interpréter des périodicités réticulaires, communes aux quatre composés, apparaissant sur les diagrammes de Weissenberg. Nous vérifions, en effet, d'une part que

$$3{,}64 \leq \frac{c\,(Pb_5Nb_4O_{15})}{10} \sim \frac{c\,(Pb_2Nb_2O_7)}{9} \simeq \frac{c_m\,(T)}{2} \leq 3{,}97\ \text{Å},$$

d'autre part que

$$\frac{a\,(Pb_5Nb_4O_{15})}{4} \simeq \frac{a\,(Pb_2Nb_2O_7)}{4} \simeq \frac{a_m\,(T)}{4} \simeq 3{,}25\ \text{Å}.$$

Dans les deux cas, ces périodicités sont assimilables à des distances réticulaires contenant des atomes lourds et sont caractéristiques de la structure pyrochlore.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) W. R. Cook et H. Jaffe, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1426.
(2) F. Jona, G. Shirane et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 98, n° 4, 1955, p. 903.
(3) R. S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 62, n° 1, 1959, p. 27.
(4) H. Brusset, H. Gillier-Pandraud, R. Mahe et S. D. Voliotis, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 413.

Centre de Recherche de l'École Centrale des Arts et Manufactures, Institut de Chimie, Grande Voie des Vignes, 92290 Châtenay-Malabry, Hauts-de-Seine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la pseudo-cytidine* (β-D-*ribofuranosyl*-5 *cytosine*) *et de son anomère* (α-D-*ribofurannosyl*-5 *cytosine*). Note (*) de MM. **Serge David** et **André Lubineau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La condensation de la *bis*-trimethylsilyl lithio-5 cytosine, **2**, avec le dibenzylidène-2.4 : 3.5 D-ribose **4** donne le mélange de pentitols protégés **5** et **6**, épimères sur C-1′ qui sont séparés. Un traitement acide modéré élimine les groupements protecteurs, et un traitement plus énergique conduit au mélange des C-nucléosides furanniques recherchés, **10** et **11**. Alors que le spectre RMN de la pseudo-uridine indique un mélange conformationnel ([8]), celui de la pseudo-cytidine correspond à une forte prédominance de la structure C-2′ *endo*.

La *pseudo*-uridine **9** (β-D-ribofurannosyl-5 uracile), un C-nucléoside, est, à l'état de phosphate, un constituant relativement abondant de certains acides nucléiques. Il y a plus d'une molécule d'acide *pseudo*-uridylique pour 20 nucléotides dans certains ARN solubles ([1]), et il est également présent dans l'ARN messager. On a récemment ([2]) examiné, très en détail, la synthèse de **9**. L'analogue **10**, dérivé de la cytosine, était encore inconnu — sauf, peut-être, à l'état de cétal, en solution, où il avait été obtenu comme produit de transformations de la *pseudo*-uridine, et caractérisé seulement par des données en ultraviolet ([3]).

Par 12 h de reflux dans l'hexaméthyldisilazane, en présence de triméthylchlorosilane (1 %), la bromo-5 cytosine est convertie en dérivé bis-triméthylsilyl, **1**, une huile séparée par distillation ($É_{0,1}$ 100°, 81 %)

1 R = Br
2 R = Li

3

4

et traitée, après dissolution dans l'éther sec et refroidissement à — 70°C, sous azote, par deux équivalents du butyl-lithium. Après réchauffement à — 40°C, la substitution du brome est complète (par hydrolyse d'une prise d'essai, on n'obtient que la cytosine) et le métal est sur C-5 : la carboxylation du mélange réactionnel donne comme seul produit de substitution l'hydroxy-2 amino-4 carboxy-5 pyrimidine **3** (F 256°; 40 %).

Au dérivé lithien **2** dans l'éther, on ajoute deux équivalents de di-O-benzylidène-2.4 : 3.5 D-ribose, **4** ([4]) déshydraté juste avant l'emploi et pulvérisé. Après 2 h de contact à — 40°C, on laisse réchauffer à 20°C. Le lendemain, on verse dans l'eau la solution limpide et on amène au pH 7 avec de l'acide acétique. L'extrait chloroformique est chromatographié

sur 50 fois son poids de gel de silice (éluant $CHCl_3$-CH_3OH, 9 : 1), ce qui donne, à l'état pur, l'hydroxy-2 amino-4 (di-O-benzylidène-2.4 : 3.5-D-*altro*-pentahydroxypentyl)-5 pyrimidine **5**, F 265° (CH_3OH), α_D^{25} — 65° (CH_3OH), (11 %). La séparation des fractions intermédiaires réunies sur le même poids de gel de silice (éluant $CHCl_3$-CH_3OH, 100 : 8) donne d'abord un composé non identifié, F 197° (CH_3OH) (19 %), puis l'isomère D-allo, **6**, qui est recristallisable dans le méthanol mais se décompose sans fondre, α_D^{25} + 38° (CH_3OH) (14 %). On considère généralement

5 R=OH R'=H **7** R=H R'=OH
6 R=H R'=OH **8** R=OH R'=H
9

[*voir* références citées en (²)], que, dans le cas d'un polyol lié à un hétérocycle, α_D est positif si l'hydroxyle sur C-1' se présente à droite sur la projection Fischer, et qu'il est négatif dans l'autre cas. L'allure au départ vers l'ultraviolet (de 589 à 436 nm) des courbes de dispersion rotatoire des deux composés confirme notre attribution.

Les polyols **7** et **8** résultant de l'hydrolyse du mélange de **5** et **6** (acide acétique à 80 %, 1 h à 100°) sont séparables sur un grand excès de résine « Dowex-50 » (H^+), en éluant par H_2SO_4 0,1 N. Nous considérons que le polyol le moins basique [poudre amorphe à partir du méthanol aqueux, F 173-175°C, α_D^{25} 0° (eau), DC : λ_{max} 272 nm, $\Delta\varepsilon$ = + 0,28] à la configuration D-*allo*, **7**. Le composé le plus basique a les constantes : F 195° (eau), α_D^{25} — 39° (eau); DC : λ_{max} 272 nm, $\Delta\varepsilon$ = — 0,97; RMN (¹⁰) : δ 3,8-4,1 (*m*, 5 H, H-2', H-3', H-4', 2 H-5'), 5,00 (*d*, 1 H, $J_{1',6}$ = 1, H-1'), 7,71 (*d*, 1 H, $J_{1',6}$ = 1, H-6). La structure D-*altro* **9** est confirmée par le résultat de la désamination nitreuse ($NaNO_2$, CH_3CO_2H) : elle donne un mélange (34 %), séparé selon Cohn (⁵), de *pseudo*-uridine **9** (92 %; F 218-220°, identique à un échantillon authentique) et d'« α-*pseudo*-uridine » (8 %). Apparemment l'analogue hydroxy-4 de **8** se forme d'abord, mais on sait (²) qu'il se cyclise de façon stéréosélective en milieu même légèrement acide.

Par contre, la cyclisation des composés **7** et **8** demande des conditions plus rigoureuses (HCl 1 N, 1 h à 100°) et conduit à un mélange équimoléculaire, séparé sur « Dowex-50 » (H^+) par élution avec H_2SO_4 0,1 N.

La composition du dérivé le plus basique est la même que celle de **7** ou **8**. Cependant, bien qu'il n'y ait pas de perte d'eau en 72 h à 60°C sous 0,1 mm, nous considérons que c'est un hydrate stable de la pseudo-cytidine **10** : il réduit exactement une mole de périodate en 16 h à froid [dosage suivant ([6])] comme la cytidine, tandis que **9** en réduit quatre dans les mêmes conditions. Les autres propriétés sont en accord : F 161° (eau); α_D^{25} — 58°,5 (eau); DC : λ_{max} 272 nm, $\Delta\varepsilon = -0,445$; spectre ultraviolet : (*a*) eau, pH 5,5 : λ_{max} 271 nm (ε 5 900); (*b*) eau, pH 1 : λ_{max} 281 (ε 9 550); (*c*) eau, pH 13 : λ_{max} 284 (ε 8 000). Spectre de RMN dans l'eau-d_2, (δ 4,93, DHO), 4,01 et 4,03 (2 H, 2 H-5′), 4,30 (*d*, 1 H, H-4′), 4,42 (*m*, 2 H, H-2′ et H-3′), 4,74 (*m*, 1 H, H-1′), 7,56 (1 H, H-6). Il y a un couplage virtuel entre H-1′ et H-3′; par analogie avec des spectres calculés ([7]) on peut calculer $J_{2'3'} = 5,5$ et $J_{1'2'} = 8,0$ et $J_{3'4'} = 0$, ce qui, dans l'approximation de Karplus, s'accorde avec les angles dans la conformation C-2′ *endo* ([8]). Par désamination nitreuse on obtient un mélange de pseudo-uridine (88 %) et de son anomère α (12 %) identifiés par chromatographie sur colonne au borate et sur papier, et par électrophorèse sur papier. Les cristaux, F 216-218°, obtenus à partir de l'éthanol, n'abaissent pas le point de fusion d'un échantillon authentique de pseudo-uridine, F 218°. La proportion de pseudo-uridine dans ce mélange étant nettement plus élevée que dans le mélange obtenu par équilibration acide (66 : 34) ([9]), on peut en déduire que le produit initial de la désamination est l'anomère β, donc que le produit de départ est bien la pseudo-cytidine.

10 **11**

Le composé cyclisé, le moins basique, précipite à l'état de poudre, F 202-204°C, (eau-CH_3OH), α_D^{25} — 80° (eau, spectre ultraviolet identique à celui du composé **10**; la composition centésimale de ce produit amorphe est intermédiaire entre celles de **8** et **10**, mais il est évidemment cyclisé car il ne réduit qu'une mole de périodate; CD : λ_{max} 272 nm, $\Delta\varepsilon = -1,43$; RMN (eau — d_2) : δ 4,74 (DHO), δ 3,62 (*q*, 1 H, $J_{5'5''} = 12,5$, $J_{4'5'} = 5$, H-5′), 3,84 (*q*, 1 H, $J_{5'5''} = 12,5$, $J_{4'5''} = 2,5$, H-5″), 4,00 (*m*, 1 H, H-4′), 4,32 (*m*, 2 H, H-3′, H-2′), 4,92 (*d*, 1 H, $J_{1'2'} = 2,5$, H-1′), 7,58 (*s*, 1 H, H-6).

Ce spectre présente presque les mêmes couplages que celui de l'« α-pseudo-uridine » dans la pyridine ([2]), avec une translation presque uniforme des signaux, voisine de $0,5.10^{-6}$. Pour cette raison, nous lui attribuons la configuration **11** de l' « α-pseudo-cytidine ». Par désamination nitreuse, on obtient un mélange où prédomine l'« α-pseudo-uridine » (75 %).

(*) Séance du 19 juin 1972.

([1]) S. Osawa et E. Osawa, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 549.

([2]) U. Lerch, M. G. Burdon et J. G. Moffart, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 1075.

([3]) A. M. Michelson et W. E. Cohn, *J. Biochem.*, 1, 1962, p. 490.

([4]) H. Zinner et E. Wittenburg, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 1298.

([5]) W. Cohn, *Biochemical Preparations*, 10, 1963, p. 135.

([6]) G. Avigad, *Carbohyd. Res.*, 11, 1969, p. 119.

([7]) J. I. Musher et E. J. Corey, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 791.

([8]) F. Hruska, A. Grey et I. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4038.

([9]) W. Cohn, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 1488.

([10]) Les spectres de RMN sont pris dans l'eau-d_2, avec $(CH_3)_3Si-(CH_2)_3-SO_3Na$ (**7**) ou le signal DHO (**10** et **11**) comme référence interne, et repérés en parties par million vers les champs faibles.

Laboratoire de Chimie
des Composés biologiques,
Université de Paris-Sud,
91400 *Orsay,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques CLII* (¹). *Famille des Buxacées* (¹). *Voies d'accès vers une synthèse des holothurinogénines à partir de la cycloprotobuxine* F, *alcaloïde du* Buxus madagascarica *Baillon, subsp.* Xerophila forma salicicola. Note (*) de Mmes **Arielle Milliet**, **Marie-José Magdeleine** et **Françoise Khuong-Huu**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'introduction d'une fonction lactone 18 → 20 ainsi que la préparation d'un dérivé comportant en position 20 une fonction alcool tertiaire et une chaîne latérale ont été réalisées à partir de la cycloprotobuxine F, **1**, isolée du *Buxus madagascarica*. Cette étude a pour but l'obtention d'intermédiaires vers une synthèse des holothurinogénines.

Dans une Note précédente (³), la synthèse partielle d'une holothurinogénine avait été envisagée à partir du cycloarténol. Les alcaloïdes des buis étant des dérivés du triméthyl-4.4'.14 α prégnane-5 α, nous avons examiné les possibilités d'introduction d'une fonction lactone 18 → 20, ainsi que les méthodes de préparation d'un dérivé comportant en position 20 une fonction alcool tertiaire à partir d'un alcaloïde relativement abondant, la cycloprotobuxine F, **1**, isolé des feuilles du *Buxus madagascarica* Baillon, subsp. *Xerophila forma salicicola* (²).

La cycloprotobuxine F, **1**, traitée en solution dans un mélange de chlorure de méthylène et de diméthylformamide, par du tétroxyde de ruthénium préparé *in situ* [réaction entre une solution de métaperiodate de sodium et du dioxyde de ruthénium (⁴)] conduit à la cétone-amide **2** (⁵) laquelle est réduite par $NaBH_4$/méthanol en hydroxy-3 β méthylformamido-20 α triméthyl-4.4'.14 α cyclo-9 β, 19 prégnane-5 α, **3** *a*, $C_{26}H_{43}O_2N$, F 232°, $[\alpha]_D$ + 32°,5; spectre infrarouge : C=O à 1650 cm⁻¹; RMN : AB, J = 5 Hz, 0,33 et 0,60 (CH_2-19), 4 *s*, 0,80, 0,93, 0,96, 1,03 (CH_3-4,4', 14 α et 18), *d*, J = 6 Hz, 1,2 (CH_3-21), 2 *s*, 2,73 et 2,90 (rotamères de $NRCH_3$), 2 *s*, 7,90 et 8,0 (rotamères de NRCHO). Le groupe formamide est hydrogénolysé par le lithium dans l'éthylamine (⁶) pour donner l'amino-alcool **3** *b* (⁵) qui est désaminé selon la méthode de Ruschig (⁷) pour conduire à l'hydroxy-3 β céto-20 triméthyl-4.4'.14 α cyclo-9 β, 19 prégnane-5 α, **4** *a* (⁵), acétylé en **4** *b*. Par réduction ($NaBH_4$/CH_3OH) de la fonction cétone, on obtient l'acétoxy-3 β hydroxy-20 β triméthyl-4.4'.14 α cyclo-9 β, 19 prégnane-5 α, **5** *a*, $C_{26}H_{42}O_3$, F 219°, $[\alpha]_D$ + 37°; spectre infrarouge : ester 1740 et 1250 cm⁻¹; RMN : AB, J = 5 Hz, 0,33 et 0,60 (CH_2-19), 4 *s*, 0,86, 0,90, 0,90, 0,93, (CH_3-4,4', 14 α, 18), *d*, J = 6 Hz, 1,13 (CH_3-21), *s*, 2,0 ($COCH_3$), *m*, 3,40 (H-20 α), *m*, 4,46 (H-3 α).

Des essais de fonctionnalisation du méthyle 18 à partir de la fonction alcool 20 β de **5** *a*, par la méthode au tétracétate de plomb/iode (⁸) n'ayant

pas abouti, **5** *a* a été transformé en l'ester nitreux **5** *b*. L'irradiation selon Barton (⁹) de cet ester, en solution benzénique, conduit avec un rendement de 20 % à l'oxime-alcool **6**, $C_{26}H_{41}NO_3$, spectre infrarouge : C = N à 1650 cm^{-1}, ester à 1740, 1250 cm^{-1}; RMN : AB, J = 5 Hz, 0,26 et 0,53 (CH_2-19), 3 *s*, 0,86 (CH_3-4,4', 14 α), *d*, J = 6 Hz, 1,66 (CH_3-21), *s*, 2,00

1 — H_2N, N(CH_3)$_2$

2 — O, N(CH_3)CHO

3a R = CHO
3b R = H

4a R = H
4b R = $COCH_3$

5a R = H
5b R = NO

6

7a R = $COCH_3$
7b R = H

8

($COCH_3$), *m*, 3,53 (H-20 α), *m*, 4,53 (H-3 α), *s*, 7,50 (C = NOH); spectre de masse : M⁺ = 431. L'oxydation de **6** par le réactif sulfochromique/acétone fournit la lactone 18 → 20 (R) de l'acide acétoxy-3 β hydroxy-20 β triméthyl-4.4'.14 α cyclo-9 β, 19 prégnane-5 α oïque-18, **7** *a*, $C_{26}H_{38}O_4$, F 210°, spectre infrarouge : C=O à 1745 cm^{-1}; RMN : AB, J = 5 Hz, partie A, 0,13 (CH_2-19), 3 *s*, 0,61, 0,63, 0,65 (CH_3-4.4',14 α), *d*, J = 6 Hz, 1,33 (CH_3-21), *s*, 2,06 ($COCH_3$), *m*, 4,3 (H-3 α); spectre de masse : M⁺ = 414, M-60, M-60-15.

Après saponification de la fonction ester acétique, on obtient l'alcool-lactone **7** *b*, $C_{24}H_{36}O_3$, F 135°, spectre infrarouge : C=O à 1745 cm^{-1}; RMN : AB, J = 5 Hz, partie A, 0,13 (CH_2-19), 3 *s*, 0,60, 0,96, 0,96 (CH_3-4,4', 14 α), *d*, J = 6 Hz, 1,36 (CH_3-21), *m*, 3,26 (H-3 α); spectre de masse : M⁺ = 372, M-18, M-18-15. Le déplacement des signaux du CH_2 cyclopropanique observé dans les spectres de RMN des lactones **7** *a* et **7** *b** doit être attribué à un effet d'anisotropie du carbonyle de la fonction lactone en 18.

L'alcool tertiaire **8** comportant une chaîne latérale insaturée à été obtenu par action d'un organomagnésien préparé à partir du bromo-1 méthyl-4 pentène-3 ([10]) sur la cétone **4** *a*. L'alcool **8** présente les caractéristiques suivantes : $C_{30}H_{50}O_2$, F 100°, spectre infrarouge : OH à 3 340 cm^{-1}; RMN : AB, J = 5 Hz, à 0,30 et 0,60 (CH_2-19), 4 *s*, 0,80, 0,90, 0,96 et 0,96 (CH_3-4,4', 14 α, 18), *s*, 1,16 (CH_3-21), 2 *d*, J = 0,5, 1,61 et 1,70 (CH_3-26 et 27), *m*, 3,26 (H-3 α), *m*, 5,06 (H-24); spectre de masse : M^{+} = 442, M-18, M-18-15.

Les produits décrits donnent des analyses correctes. Les points de fusion pris en tube capillaire ne sont pas corrigés. Les pouvoirs rotatoires sont mesurés dans $CHCl_3$, concentration voisine de 1 %. Les spectres de RMN sont obtenus à l'aide d'un spectromètre « Varian » A-60 A, les produits étant dissous dans $CDCl_3$, les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (10^{-6}), les constantes de couplage en hertz, référence zéro : tétraméthylsilane; *s* = singulet, *d* = doublet, *m* = multiplet, etc.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) Alcaloïdes stéroïdiques CLI : J. Einhorn, C. Monneret et Q. Khuong-Huu, (17e Communication) *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) Famille des Buxacées, 16e communication : F. Khuong-Huu, R. Paris, R. Razafindrambao, A. Cavé et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 558.

(3) F. Khuong-Huu et A. Milliet, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 437.

(4) D. M. Piatak, H. B. Bhat et E. Cappi, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 112.

(5) F. Khuong-Huu et M. J. Magdeleine, *Ann. Pharm. fr.*, 23, 1970, p. 211.

(6) F. Khuong-Huu, D. Herlem-Gaulier et R. Goutarel, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4139.

(7) H. Ruschig, W. Fristch, J. Schmidt-Thome et W. Haede, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 883.

(8) K. Heusler, J. Kalvoda, G. Anner et A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta*, 45, 1962, p. 2575.

(9) D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller et M. M. Pechet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1960, p. 2640.

(10) M. Julia, S. Julia et R. Guégan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1072, 3749 et 3756.

C. N. R. S.,
Institut de Chimie des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des effets de solvants sur l'hydrolyse acide d'esters.* Note (*) de MM. **Fernand Texier**, **Jacques Guenzet** et **Boumédiène Merah**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude de l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle, de l'acétate d'isopropyle et du formiate d'isopropyle, à diverses concentrations en acide chlorhydrique, dans quelques solvants mixtes eau-solvant organique (acétone, dioxanne, THF, DMFA et acétonitrile) montre que la valeur de la constante expérimentale de vitesse K'_{ex}, rapportée à l'eau pure, passe par un minimum lorsque l'on représente K'_{ex} en fonction de la fraction molaire N_s du solvant. L'allure de ces courbes s'explique par la variation de l'acidité H_0 du milieu en fonction de N_s.

Dans le cadre général d'une étude de l'influence du solvant sur la vitesse de la réaction ([1]), l'hydrolyse acide d'esters tels que l'acétate d'éthyle, le formiate d'isopropyle et l'acétate d'isopropyle, nous a paru intéressante. Le mécanisme de l'hydrolyse acide de ces composés est du type A_2 ([2]) et la constante expérimentale de vitesse K_{ex} s'exprime selon l'équation (I) :

$$K_{ex} = K C_{H^+} \frac{f_{H^+} f_{Ester}}{f_{\text{État transition}}} a_{H_2O}. \qquad (I)$$

C_{H^+} : concentration en H^+ ; f : coefficient d'activité molaire, a_{H_2O} : activité de l'eau.

Les mesures de K_{ex} ont été effectuées dans les solvants mixtes eau-acétone, eau-dioxanne, eau-THF, eau-DMFA et eau-acétonitrile. L'hydrolyse a été suivie à 45°C pour l'acétate d'éthyle et à 48°C pour les deux autres esters. L'acide catalyseur utilisé est l'acide chlorhydrique et dans tous les cas, la réaction, dégénérée par rapport à l'eau, est d'ordre 1.

Afin de comparer les constantes de vitesse entre elles, elles sont exprimées en K'_{ex}, constante cinétique d'ordre 1 rapportée à la fraction molaire unité en eau : $K'_{ex} = K_{ex}/N_{H_2O}$ (K_{ex} en s^{-1}).

Dans un milieu à teneur fixe en solvant, la courbe représentant la variation de K'_{ex} en fonction de la concentration en acide chlorhydrique est une

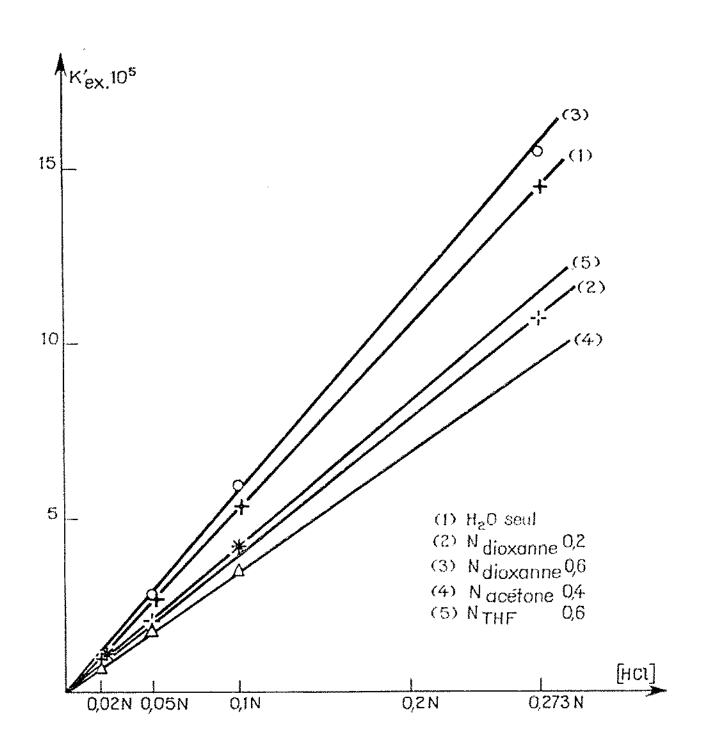
Tableau I

Influence de l'acétone

$N_{Acétone}$		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$K'_{ex}.10^5$ (HCl) = 0,05 N	E_1	2,8	2,08	1,70	1,55	1,60	1,95	2,55	4,0	–
	E_2	47,4	38,5	32,2	30,2	34,0	43,0	52,0	85,0	–
	E_3	1,47	1,38	1,27	1,17	1,14	1,25	1,66	2,78	5,81
$K'_{ex}.10^5$ (HCl) = 0,1 N	E_1	5,3	4,70	4,17	3,70	3,5	4,00	5,30	7,25	–
	E_2	104,9	70,5	59,7	57,7	63,0	74,5	89,5	100	–
	E_3	2,70	2,60	2,50	2,53	2,41	2,88	4,13	6,58	11,75

E_1 : acétate d'éthyle; E_2 : formiate d'isopropyle; E_3 : acétate d'isopropyle.

droite. Quelques courbes ainsi obtenues avec l'acétate d'éthyle sont rassemblées dans la figure. La pente de la droite dépend de la nature et de la fraction molaire N_s du solvant organique utilisé. Ce résultat est conforme à l'équation (I), puisque la concentration en HCl reste faible, dans un milieu donné, les coefficients d'activité doivent rester pratiquement constants.



D'autre part, les valeurs de K'_{ex} ont été déterminées en fonction de la fraction molaire en solvant organique N_s, pour une concentration fixe en HCl. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I à V.

Ces résultats montrent que dans tous les solvants étudiés, K'_{ex} en fonction de N_s est une courbe qui passe par un minimum. Ceci est dû à la variation

TABLEAU II

Influence du dioxanne

$N_{Dioxanne}$		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$K'_{ex}.10^5$ (HCl) = 0,05 N	E_1.	2,8	2,25	1,95	1,75	1,80	2,1	2,8	4,1
	E_2.	47,4	40,0	35,5	34,5	36,5	44,0	63,0	–
	E_3.	1,47	1,04	1,01	1,1	1,28	1,57	2,05	2,9
$K'_{ex}.10^5$ (HCl) = 0,1 N	E_1.	5,3	4,75	4,1	3,7	3,75	4,5	5,9	7,7
	E_2.	104,9	90,5	80,6	74,5	79,0	100	–	–
	E_3.	2,70	2,51	2,45	2,47	2,59	3,00	4,68	9,26

TABLEAU III

Influence du THF

(HCl) = 0,05 pour E_2 et 0,1 N pour E_1 et E_3.

N_{THF}		0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$K'_{ex}.10^5$	E_1..	5,3	3,47	2,75	2,45	2,55	3,02	4,00	6,05
	E_2..	47,4	35,5	25,0	21,2	23,0	32,2	45,5	63,0
	E_3..	2,70	2,42	2,16	1,82	1,94	2,00	2,37	3,80

TABLEAU IV

Influence de l'acétonitrile

(HCl) = 0,05 N pour E_2 et 0,1 N pour E_3.

$N_{Acétonitrile}$		0,0	0,1	02	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$K'_{ex}.10^5$	E_2..	47,4	34,0	28,2	29,0	34,3	43,0	62,0	85,5
	E_3..	2,70	2,51	2,40	2,30	2,40	3,0	4,15	6,2

TABLEAU V

Influence du DMFA

(HCl) = 0,05 N.

N_{DMFA}		0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$K'_{ex}.10^5$	: E_2...	47,4	29,0	22,4	14,7	11,6	11,2	12,9	14,5

de l'acidité du milieu lorsque N_s varie. Cette acidité peut être mesurée à l'aide du H_0 de Hammett, et il est remarquable que les courbes représentant H_0 en fonction de N_s dans les solvants mixtes eau-dioxanne et eau-acétone, pour (HCl) = 0,1 N passent également pas un minimum correspondant à $0,4 < N_s < 0,5$ [3]. La solvatation compétitive du proton par l'eau et par le solvant basique S explique cette variation. Lorsque le solvant est l'eau, l'augmentation de N_s entraîne une diminution de la concentration en H_3O^+ qui est l'acide le plus fort et l'acidité du milieu décroît. Lorsque le solvant devient S, et

$$S + H_3O^+ \rightleftharpoons SH^+ + H_2O$$

non plus H_2O, l'acide le plus fort est alors SH^+, et il est normal d'observer une augmentation de l'acidité du milieu si N_s croît. Si l'on se refère à l'équation (I), la variation de N_s entraîne des modifications des coefficients d'activité de H^+ et de H_2O en particulier. En conséquence, la variation de l'activité du milieu en fonction de N_s explique nos résultats expérimentaux.

Remarque. — La variation de la constante diélectrique du milieu, en fonction de N_x intervient sans doute [4], mais ce phénomène n'est pas prépondérant et elle ne permet pas d'expliquer nos résultats puisque dans le cas particulier du solvant eau-acétone, la variation de la constante diélectrique est linéaire, en fonction de $N_{\text{Acétone}}$ [5].

(*) Séance du 26 juin 1972.

(1) P. S. RADHAKRISHNAMURTI et P. C. PATRO, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 5503; D. D. ROBERTS, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 4037; D. DECROCQ, *Ind. Chim. Belge*, 35, 1970, p. 505; J. GUENZET, A. TOUMI et M. CAMPS, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 773.

(2) J. N. E. DAY et C. K. INGOLD, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 1941, p. 686; K. YATES et R. A. CLELLAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2686.

(3) E. A. BRAUDE et E. S. STERN, *Nature*, 161, 1948, p. 169; *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1976.

(4) P. L. NAYAK et M. K. ROUT, *J. Indian Chem. Soc.*, 48, 1971, p. 141.

(5) G. ÅKERLÖF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4125.

Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
Université d'Oran ès Senia,
Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide hypochloreux sur l'heptène-4 ol-1* trans. Note (*) de M. **Alain Lebouc**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition électrophile de l'acide hypochloreux sur l'heptène-4 ol-1 *trans* conduit à la formation de deux monochlorhydrines des triols 1, 4, 5, isomères de position. La structure *érythro* a été établie par voie chimique et par CPV, et confirmée par les spectres infrarouges et RMN. La pyrolyse de ces produits provoque la déshydratation et la déshydrochloration avec formation prépondérante de dérivés furanniques.

De nombreuses publications [(1) à (7)] font état de la fixation de l'acide hypochloreux sur des oléfines plus ou moins substituées ou sur des alcools éthyléniques. En ce qui concerne les alcools primaires γ-éthyléniques de formule générale $HO-(CH_2)_3-CH=CH-R$, **1**, R. Paul (3) (R = H) et G. Bakassian (5) ($R = C_6H_5$) ont déjà décrit ces monochlorhydrines et quelques-unes de leurs propriétés. La stéréospécificité de cette *trans*-addition repose en grande partie sur la structure stéréochimique de l'oléfine de départ (8) qui détermine la nature de l'intermédiaire réactionnel, allant de l'ion carbonium tertiaire à l'ion chloronium ponté plus généralement admis.

Dans le cadre d'une étude générale des alcools γ-éthyléniques *trans* [(9), (10)] où le radical R est un alkyle, nous avons réalisé l'addition électrophile de l'acide hypochloreux; nous avons pu préparer les chlorhydrines envisagées en utilisant l'acide hypochloreux obtenu à partir d'eau de Javel commerciale en présence d'une solution aqueuse de phosphate monopotassique (5), abandonnant ainsi la technique décrite par Detœuf et reprise par R. Paul (3), qui utilisait l'hydrolyse de la monochlorourée en milieu acétique; la réaction est plus facile et les rendements nettement améliorés. Les deux formules possibles pour les chlorhydrines préparées sont les suivantes :

$$\underset{\mathbf{2}}{HO-(CH_2)_3-\underset{Cl}{CH_a}-\underset{OH}{CH_b}-R} \qquad \underset{\mathbf{3}}{HO-(CH_2)_3-\underset{OH}{CH_a}-\underset{Cl}{CH_b}-R}$$

pour lesquelles $R = CH_3$, C_2H_5, $n\text{-}C_3H_7$, $n\text{-}C_4H_9$.

Nous décrivons ici plus spécialement les résultats obtenus dans l'action de l'acide hypochloreux sur l'heptène-4 ol-1 *trans* ($R = C_2H_5$) **1**. A une solution aqueuse de phosphate monopotassique et dans laquelle on a versé l'alcool éthylénique, on ajoute sous agitation, à une température inférieure à 0°, l'eau de Javel; après filtration, extraction à l'éther, la distillation permet de recueillir, à côté de fractions de tête, un produit limpide,

très visqueux : $É_{13}$ 140-150°; d_4^{20} 1,122; n_D^{20} 1,4775; Rdt 77 %. Analyse : $C_7H_{15}ClO_2$, calculé %, C 50,5; H 9,02; Cl 21,35; trouvé %, C 50,9; H 9,15; Cl 21,42.

Spectre infrarouge : $\nu_{C-OH\ libre}$ 3 613 cm^{-1}; $\nu_{C-OH\ liée}$ 3 570 cm^{-1}; $\Delta\nu = 43$.

Spectre RMN : $\delta_{H_a} = 3{,}90.10^{-6}$; $\delta_{H_b} = 3{,}65.10^{-6}$.

Le produit est constitué par le mélange équimoléculaire des deux chlorhydrines isomères **2** et **3** que la CPV analytique permet de pressentir, mais que malheureusement nous n'avons pu séparer, en raison, d'une part, des temps de rétention extrêmement longs, et d'autre part, des produits d'hétérocyclisation des chlorhydrines qui se forment par pyrolyse sur la colonne, à la température relativement élevée où l'on doit travailler.

Une étude en chromatographie en couche mince réalisée sur ce mélange, confirme, après élution (hexane-éther), la présence de deux produits.

Les spectres de RMN [12] confirment seulement la structure générale des chlorhydrines sans évaluation possible du pourcentage des isomères (ce qui n'est pas le cas pour les chlorhydrines où R = CH_3).

1. Cyclisation par l'acide sulfurique. — En chauffant à l'ébullition pendant 30 mn environ le mélange des chlorhydrines de l'heptane triol-1.4.5 **2** et **3** avec 1 % de H_2SO_4 concentré, on recueille ensuite par distillation un produit brut incolore : $É_{22}$ 69°; d_4^{20} 1,032; n_D^{20} 1,4551. La CPV préparative permet de le séparer en deux composés d'égales proportions résultant de la déshydratation des deux chlorhydrines isomères :

4 **5**

Le produit qui possède le temps de rétention le plus faible est l'*éthyl*-2 *chloro*-3 *tétrahydropyranne* trans (a, a) **4** identifié par comparaison avec celui préparé par O. Riobé [11]; son spectre infrarouge, aux bandes fines et étroites, est caractéristique de ces composés tétrahydropyranniques; ceci vient confirmer le résultat obtenu par G. Bakassian dans ses travaux sur le phényl-5 pentène-4 ol-1 [5].

Le second produit est l'*époxy*-1.4 *chloro*-5 *heptane* (n_D^{20} 1,4525) identifié par ses spectres infrarouge (ν_{C-O-C} 1040-1080 cm^{-1}) et RMN [$\delta = 1.10^{-6}$ CH_3; $\delta = 1{,}9.10^{-6}$ massif non résolu à 6 protons (2, 3, 6); $\delta = 3{,}7.10^{-6}$ massif non résolu à 4 protons (1, 4, 5)]; il nous a été impossible de le préparer directement pour comparaison, à partir de l'époxy-1.4 heptanol-5, par action de $SOCl_2$ en présence de pyridine; dans cette réaction nous avons surtout isolé l'éthyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne **4** qui correspond à un agrandissement du cycle. O. Riobé avait déjà signalé ces difficultés de préparations avec le butyl tétrahydrofurylcarbinol [11].

2. Cyclisation par la potasse. — Lors de la déshydrochloration des chlorhydrines par la potasse sèche en milieu éthéré, on recueille, après chauffage à reflux pendant 4 h, filtration, puis extraction à l'éther, avec un rendement médiocre, un produit incolore, peu mobile : $\acute{E}_{19}$ 92°; n_D^{20} 1,4523; d_4^{20} 0,984. Le spectre infrarouge est identique à celui d'un échantillon authentique d'α-éthyl tétrahydrofurylcarbinol **6** ([10]) (épaulement caractéristique vers 2 740 cm^{-1}) et le chromatogramme révèle environ 83 % d'isomère *érythro* **6** *a* et 17 % d'isomère *thréo* **6** *b*; il ne semble pas y avoir — ou alors en quantité négligeable — formation d'éthyl-2 tétrahydropyrannol-3. Le mécanisme de cette réaction fait donc appel à une double substitution nucléophile du deuxième ordre, avec passage intermédiaire, pour les deux chlorhydrines considérées, par le même époxyde.

$$\overset{\oplus}{H}\,|\,O^{\ominus}-(CH_2)_3-\overset{\oplus}{C}H-CH-C_2H_5 \;(\text{époxyde},\ O^{\ominus}) \longrightarrow \text{(tétrahydrofuranne)}-CH(OH)-C_2H_5 \quad \mathbf{6}$$

On observe donc une nette rétention de configuration.

3. Pyrolyse des chlorhydrines. — Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, l'injection dans le chromatographe du mélange constitué par les deux chlorhydrines isomères (**2** + **3**) provoque des hétérocyclisations. Trois produits ont pu être séparés; nous les retrouvons dans la pyrolyse du même mélange sous azote, effectuée au laboratoire; ces trois produits et leurs temps de rétention sont identiques.

Nous avons séparé et identifié les dérivés tétrahydrofuranniques suivants :

— l'*époxy*-1.4 *chloro*-5 *heptane*, **5**;

— l'*époxy*-1.4 *hydroxy*-5 *heptane*, **6** *a érythro*, **6** *b thréo*.

Le dérivé **5** doit être un mélange d'isomères érythro et thréo, mais les essais de séparation en CPV ne nous ont pas permis d'isoler ces isomères.

Des expériences identiques (cyclisation basique, pyrolyse) réalisées sur la monochlorhydrine du penténol $HO-(CH_2)_3-CHOH-CH_2Cl$ déjà préparée par R. Paul ([3]) confirment la formation d'hétérocycles tétrahydrofuranniques.

La structure *érythro* des chlorhydrines a été déduite de la structure érythro du triacétate-1.4.5 obtenu d'après les réactions :

$$HO-(CH_2)_3-\underset{\substack{(Cl)\\(OH)}}{CH}-\underset{\substack{(OH)\\(Cl)}}{CH}-C_2H_5 \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} CH_3COO-(CH_2)_3-\underset{\substack{(Cl)\\(OCOCH_3)}}{CH}-\underset{\substack{(OCOCH_3)\\(Cl)}}{CH}-C_2H_5$$

$$CH_3COO-(CH_2)_3-\underset{CH_3COO}{CH}-\underset{OCOCH_3}{CH}-C_2H_5 \xleftarrow[DMF]{CH_3CO_2Na}$$

Le temps de rétention CPV de ce triacétate est identique à celui du triacétate de l'heptanetriol-1.4.5 déjà préparé par une autre voie ([10]) et dont la structure *érythro* avait été prouvée.

Les résultats déjà obtenus avec les alcools γ-éthyléniques ($R = CH_3$, $n\text{-}C_3H_7$, $n\text{-}C_4H_9$) confirment toutes ces données. Ils seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

([1]) J. P. DECOR, *Thèse*, Lyon, 1969.

([2]) PARISELLE, *Ann. Chim.*, 24, 1911, p. 317.

([3]) R. PAUL, *Ann. Chim.*, 18, 1932, p. 374.

([4]) P. DUFAY, *Thèse*, Paris, 1953.

([5]) G. BAKASSIAN, *Thèse*, Lyon, 1968.

([6]) S. C. RICHER et C. FREPPEL, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4411.

([7]) H. CHARTIER, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1971.

([8]) Y. YATES et R. S. MAC DONALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, p. 6299.

([9]) A. LEBOUC et L. GOUIN, *Comptes rendus*, 258, 1969, p. 855.

([10]) A. LEBOUC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4099; 1971, p. 3037.

([11]) O. RIOBE, *Ann. Chim.*, 1949, p. 543.

([12]) Les spectres de RMN, infrarouge et CPV, ont été effectués au Laboratoire de Chimie XIV du Professeur P. Maitte, à l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers, et dans nos Laboratoires, avec la collaboration technique de Mlle M. H. Hidrio (infrarouge) et M. J. Delaunay (Chromatographie.)

— Les spectres de RMN ont été enregistrés sur « Varian T 60 » (référence interne TMS).

— Les chromatogrammes en phase vapeur ont été réalisés sur « Aerograph Autoprep 705 », gaz vecteur N_2, colonnes « UCON Polar » ou QF_1/silicone.

Équipe de Recherches C. N. R. S. n° 14,
Laboratoire de Synthèse
et Électrochimie organiques,
B. P. n° 858, 49000 *Angers,*
Maine-et-Loire.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction de Chugaev : stéréochimie et effets isotopiques dans la pyrolyse des xanthates des bicyclo-(4.3.0) nonanols-3* trans *deutériés en position* 4. Note (*) de **M. Jean-Claude Jallageas** et Mme **Eliette Casadevall**, transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse stéréospécifique des bicyclo-(4.3.0) nonanols-3 *a* et -3 *e* *trans* deutériés en position 4 est décrite. La spectroscopie infrarouge et la spectroscopie RMN du proton et du deutéron nous ont permis de contrôler la configuration des hydroxyles et des deutérons pour les composés obtenus.

La stéréochimie *cis* et les valeurs des effets isotopiques obtenus dans la pyrolyse des xanthates correspondants confirment, pour cette réaction, un mécanisme E_i comparable à celui décrit pour la décomposition thermique des esters.

Dans le cadre d'une étude plus large consacrée aux mécanismes de réactions d'élimination en série bicyclo-(4.*n*.0) alcanique *trans* [1], il nous a paru intéressant de déterminer la stéréochimie de l'élimination résultant de la pyrolyse des xanthates des deutério-4 bicyclo-(4.3.0) nonanols-3 *trans* et les valeurs des effets isotopiques correspondants.

1. Obtention et caractérisation des bicyclo-(4.3.0) nonanols-3 *a* et 3 *e* deutériés en 4. — Le deutério-4 *a* bicyclo-(4.3.0) nonanol-3 *a* *trans* **1** a été préparé par action de $AlLiD_4$ en présence de $AlCl_3$ sur l'époxy-3.4 bicyclo-(4.3.0) nonane *trans*; on obtient, avec un rendement de 95 %, un solide (F 58°C), qui ne présente qu'un seul pic en CPV, pic de temps de rétention identique à celui du bicyclo-(4.3.0) nonanol-3 *a trans*.

Un mélange de deutério-4 *a* bicyclo-(4.3.0) nonanol-3 *e* *trans* **2** (69 %) (F 37°C) et de deutério-4 *e* bicyclo-(4.3.0) nonanol-3 *a* *trans* **3** (31 %) (F 58°C) a été obtenu, avec un rendement de 85 %, en traitant le bicyclo-(4.3.0) nonène-3 *trans* par B_2D_6 puis par H_2O_2, NaOH [2]. La séparation de ces deux alcools a été effectuée, soit par chromatographie sur colonne de silice, soit par distillation fractionnée avec la colonne à bande tournante « Nester et Faust ».

Les caractéristiques spectrales de ces composés sont consignées dans le tableau I.

Tableau 1

	Infrarouge : solvant CCl_4		RMN : solvant CCl_4, réf. TMS à 60 Mc	
	ν_{O-H}	ν_{C-D}	δ (C H / OH) ($.10^{-6}$)	$L_{1/2}$ largeur de la bande à mi-hauteur (c/s)
D_{4a} OH_{3a} **1**	3 626	2 158 (2 138)	4	5,5
D_{4a} OH_{3e} **2**	3 621	2 155 (2 122)	3,5	14,5
D_{4e} OH_{3a} **3**	3 626	2 178-2 165	4	5,5

En infrarouge, la présence d'une bande O—H à 3 626 cm^{-1} pour **1**, **3** et à 3 621 cm^{-1} pour **2** permet d'attribuer à l'hydroxyle une configuration

axiale pour **1**, **3** et équatoriale pour **2**. En RMN du proton, les valeurs de δ et $L_{1/2}$ des protons « géminés » à OH, confirment ces attributions.

Les fréquences différentes observées pour les vibrations d'allongement des liaisons C—D suggèrent des configurations différentes axiales ou équatoriales pour ces liaisons ([2]). Une étude par RMN du deutéron (tableau II) qui fait apparaître, pour le deutéron en 4, des constantes de couplages plus larges (5 et 5,5 c/s) pour **1**, **2** que pour **3** (3,5 c/s) permet d'attribuer à la liaison C—D une configuration axiale pour les premiers et équatoriale pour le dernier.

TABLEAU II

Spectres de RMN du deutéron des deutério-4 bicyclo-(4.3.0) nonanols-3 trans

	δ en parties par million : réf. $CDCl_3$ à 15,4 MHz	$L_{1/2}$ (c/s)
D_{4a} OH_{3a} **1**.......	5,8 (5,85)	5 (5)
Phényluréthanne de **1**.......	5,7	
D_{4a} OH_{3e} **2**.......	6 (6,1)	5,5 (4,5)
Phényluréthanne de **2**.......	5,7	
D_{4e} OH_{3a} **3**.......	5,4 (5,3 pour D_{4e} OH_{3e})	3,5
Phényluréthanne de **3**.......	5,1	
D_{3a} OH_{3e}	3,7 (3,8)	3,5 (4)

Ces résultats confirment ceux obtenus en série *t*-butyl-cyclohexanique ([3]) (valeurs entre parenthèses) : on retrouve le même effet de blindage que pour le proton, quand on passe d'un D_a à un D_e.

2. PYROLYSE DES XANTHATES DES BICYCLO-(4.3.0) NONANOLS-3 *trans* DEUTÉRIÉS EN 4. — Dans le tableau III sont rapportées :

— les puretés isotopiques des phényluréthannes des alcools β-deutériés;

TABLEAU III

	% D (*)	% élimination *cis*	Δ_2/Δ_3 (**)	k_H/k_D (***)
OR_{3a}...	–	–	16/84	
OR_{3e}...	–	–	40/60	
D_{4a} OR_{3a}...	98	98	22/78	1,5 ± 0,2
D_{4a} OR_{3e}...	96	95	60/40	2,35 ± 0,2
D_{4e} OR_{3a}...	96	95	28/72	2,05 ± 0,25

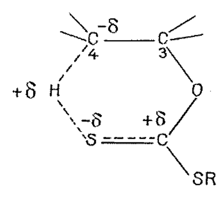
(*) Dosages du deutérium par spectrométrie de masse.
(**) Analyses par CPV (colonne capillaire « Apiezon L », 100 pieds, 120°C).
(***) L'erreur est calculée en estimant la précision de la CPV à 1 %.

— les pourcentages d'élimination *cis* dans les pyrolyses des xanthates correspondants; ces pourcentages sont calculés à partir des taux de D contenu dans le bicyclo-(4.3.0) nonène-3 *trans* formé au cours de la réaction;

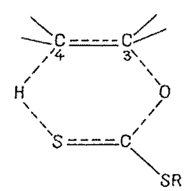
— les rapports corrigés des produits de pyrolyse : bicyclo-(4.3.0) nonénes-2 *trans* (Δ_2) et -3 *trans* (Δ_3);

— enfin les effets isotopiques calculés à partir des pourcentages d'oléfines Δ_2/Δ_3 obtenuse à partir des xanthates β-deutériés et non deutériés $[k_H/k_D = (\Delta_2/\Delta_3)_D/(\Delta_2/\Delta_3)_H]$.

L'examen de ces résultats montre que la décomposition thermique de ces xanthates procède par une élimination *cis* presque stérospécifique ([4]). Ceci confirme, pour cette réaction, un mécanisme E_i pour lequel deux états de transition cycliques A et B avec une coupure C—O faible semblent les plus probables.



(A) mécanisme hétérolytique



(B) mécanisme homolytique « concerté »

Les valeurs des effets isotopiques primaires (2,25 pour **2** et 2,05 pour **3**) sont voisines de celles obtenues dans la pyrolyse du xanthate du deutério-2 méthyl-2 cyclohexanol *trans* ([5]) et dans les pyrolyses des esters β-deutériés ([6]). A la température utilisée dans la décomposition thermique des xanthates (250°C), un effet voisin de 2 est un effet isotopique important ([7]) ce qui est en accord avec une coupure moyenne de la liaison C_4—H dans l'état de transition.

Pour **1**, l'effet isotopique secondaire β élevé ($k_H/k_D = 1,5$) peut s'expliquer si l'on envisage une origine hyperconjugative à cet effet β, du fait de la configuration axiale de la liaison C—D parallèle à l'orbital *p* sur le C_3 qui posséderait un caractère sp_2 important dans l'état de transition ([8]).

(*) Séance du 29 mai 1972.

([1]) (*a*) J. C. Jallageas, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1969, p. 4047; (*b*) D. Brunel, *Thèse de spécialité*, décembre 1970; (*c*) C. Largeau, *Thèse d'Etat*, avril 1972.

([2]) G. Lamaty, C. Tapiero et R. Wylde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2039.

([3]) R. Wylde et J. Grimaud, *Comptes rendus*, 271, 1971, série C, p. 597.

([4]) D. V. Banthorpe, *Elimination reactions*, Elsevier Publishing Co, Amsterdam-London-New-York, 1963, p. 175.

([5]) W. S. Briggs et C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 1968, p. 1625.

([6]) C. H. Depuy et R. W. King, *Chem. Rev.*, 1960, p. 431.

([7]) J. Hine, *Physical organic chemistry*, Mc Graw-Hill Book Co, 1962, p. 72.

([8]) (*a*) V. J. Shiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, p. 2653; (*b*) A. Streitwieser, R. H. Jagow, R. C. Fahey et S. Suzuki, *Ibid.*, 1958, p. 3626.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 82, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par spectrométrie infrarouge, des complexes qui se forment en solution entre les trialcoylaluminiums et les amides* N, N-*disubstitués*. Note (*) de Mmes **Évelyne Herheuval**, **Jacqueline Jozefonvicz**, **Geneviève Roques** et M. **Jean Néel**, transmise par M. Georges Champetier.

Les trialcoylaluminiums forment des complexes équimoléculaires stables avec les amides N, N-disubstituées. Ces associations ont été observées par spectrométrie infrarouge en opérant avec des solutions dans le *n*-heptane et on a mesuré leur constante de stabilité à 25°C.

Introduction. — On sait que les alcoylaluminiums sont fortement complexés par les composés organiques nucléophiles [(1) à (7)]. La spectrométrie infrarouge permet d'identifier aisément les interactions qui sont à l'origine de ces associations et nous rapportons ci-après quelques résultats relatifs au comportement du triéthylaluminium et d'autres composés homologues lorsqu'ils sont mis en présence d'amides N, N-disubstitués. En effet, on observe alors, dans le domaine de fréquences compris entre 1600 et 1800 cm^{-1}, un très net déplacement de la bande d'absorption $\nu_{C=O}$ qui correspond à la vibration de valence du groupe carbonyle.

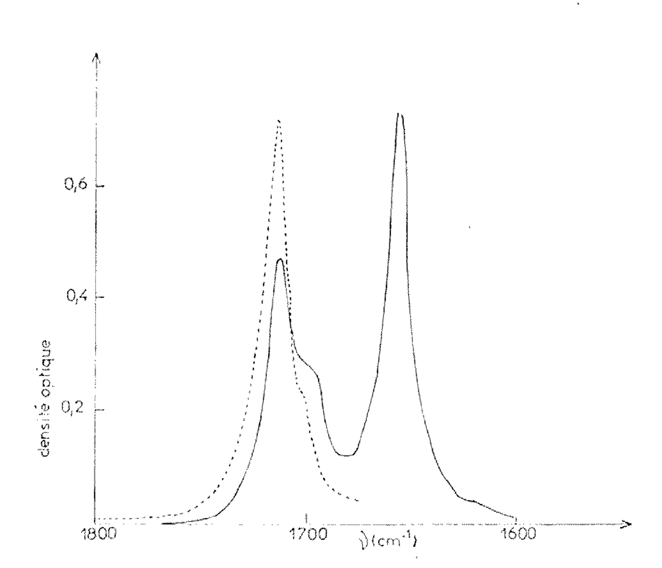
Le même phénomène se produit également lorsque l'on remplace l'amide par une cétone ou un ester mais il précède alors généralement une réaction chimique irréversible qui entraîne la disparition plus ou moins rapide du complexe intermédiaire.

Au contraire, dans le cas des amides N, N-disubstitués, il se forme des associations équimoléculaires stables qui peuvent être aisément étudiées en solution dans un hydrocarbure saturé comme le *n*-heptane et en opérant dans des mélanges où la concentration globale en amide est comprise entre 0,02 et 0,05 $mole.l^{-1}$.

Nous avons effectué de telles expériences à 25°C avec le N, N-diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone et le N, N-diméthylpropionamide. Ces trois composés se comportent approximativement de la même façon vis-à-vis du triéthylaluminium; ils ne se distinguent que par la valeur de la constante de stabilité du complexe formé. Celle-ci peut être déter-

minée en étudiant les mélanges où le rapport des concentrations molaires Organoaluminique/Amide est inférieur à 1. En effet, lorsque l'organométallique est en excès, on constate des anomalies qui compliquent l'interprétation des résultats.

Résultats expérimentaux. — La formation du complexe se manifeste par une diminution d'intensité de la bande $\nu_{C=O}$ due aux groupes carbonyle qui demeurent libres (*fig.*). Simultanément, il apparaît, à une



Dédoublement de la bande amide $\nu_{C=O}$ consécutif à l'addition de triéthylaluminium.
Tracé ponctué : Amide seul;
Tracé continu : Amide en présence de triéthylaluminium.
T = 25°C; solvant : *n*-heptane; Al/Am < 1.

fréquence plus basse ($\Delta\nu = 55$ cm⁻¹ environ), un nouveau maximum « amide lié » caractéristique de ces mêmes oscillateurs coordinés à l'organoaluminique. Lorsque le rapport Al/Am se rapproche de 1, l'absorption « amide libre » disparaît presque totalement, ce qui prouve l'existence d'un complexe équimoléculaire très stable.

Une étude plus approfondie nous a permis de mesurer, à 25°C, les constantes de stabilité K des associations formées entre le triéthylaluminium et les trois amides que nous avions sélectionnés,

$$K = \frac{x_c}{x_{Al}\, x_{Am}},$$

x_c, x_{Al} et x_{Am} étant respectivement les fractions molaires à l'équilibre du complexe, de l'organoaluminique libre et de l'amide libre.

La méthode de Klotz ([8]) à laquelle on a usuellement recours pour résoudre un tel problème ne peut pas être appliquée au cas présent parce que la bande « amide libre » est assez nettement dissymétrique (*fig.*). Nous avons

préféré suivre l'évolution de ces systèmes en mesurant la densité optique de la bande « amide lié »,

$$x_{Al} = (x_{Al})_0 - x_c \quad , \quad x_{Am} = (x_{Am})_0 - x_c$$

(l'indice zéro désignant les concentrations globales introduites dans le mélange),

$$\frac{(x_{Al})_0}{x_c} = 1 + \frac{1}{K}\frac{1}{(x_{Am})_0 - x_c},$$

soit

$$Y = 1 + \frac{1}{K}X$$

en posant

$$X = \frac{1}{(x_{Am})_0 - x_c}, \qquad Y = \frac{(x_{Al})_0}{x_c}.$$

Les valeurs de X et de Y sont expérimentalement accessibles. On peut, en effet, déduire la concentration x_c de l'amplitude de la bande « amide lié » : il suffit de déterminer préalablement le coefficient d'extinction molaire ε_L de celle-ci en opérant sur des solutions où la complexation est pratiquement totale [Al/Am = 1].

En portant graphiquement Y en fonction de X, on obtient effectivement un tracé rectiligne dont l'ordonnée à l'origine est égale à 1 et dont la pente permet de calculer la constante de stabilité K. Les valeurs ainsi trouvées sont rassemblées sur le tableau I, où l'on a également indiqué la fréquence $\nu_{C=O}$ caractéristique du carbonyle de l'amide examiné à l'état libre dans l'heptane, les coefficients d'extinction molaire ε_l et ε_L respectivement associés aux bandes amide « libre » et « lié » ainsi que l'écart $\Delta\nu$ compris entre les fréquences de ces deux maximums.

TABLEAU I

Constante de stabilité des complexes équimoléculaires entre le triéthylaluminium et des amides N, N-disubstitués

D. M. A., Diméthylacétamide; N. M. P., N-méthylpyrrolidone; D. M. P., Diméthylpropionamide; T = 25°C; Solvant : *n*-heptane; Fraction molaire globale en amide : $(x_{Am})_0 \# 5{,}5.10^{-3}$.

Amide	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	([a])	([b])	K (fract. mol.)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
D. M. A......	1671	910	1355	2 000 ± 800	52
N. M. P......	1712	980	1650	4 000 ± 2 200	56
D. M. P......	1671	835	1340	6 100 ± 2 600	56

([a]) ε_l (l.mole^{-1}.cm^{-1}); ([b]) ε_L (l.mole^{-1}.cm^{-1}).

Dans les trois cas étudiés, les valeurs de K, exprimées en fraction molaire, sont supérieures à 1000. Elles permettent de classer les amides examinés dans un ordre de pouvoir complexant croissant qui est compatible avec celui que l'on peut déduire en comparant les écarts $\Delta\nu$.

TABLEAU II

Écarts de fréquence $\Delta\nu$ (cm^{-1}) *observés entre les maximums* $\nu_{C=O}$ *libre et lié lorsqu'un complexe se forme entre un amide* N, N-*disubstitué et un trialcoylaluminium*

T = 25°C; Solvant : *n*-heptane; Al/Am < 1.

Amide	Organo-aluminique		
	Et_3Al	$(i\text{-}Bu)_3Al$	$(n\text{-}Oc.)_3Al$
D. M. A.	52	56	55
N. M. P.	56	58	57
D. M. P.	56	57	57

Il est donc possible d'utiliser cette différence $\Delta\nu$ pour apprécier approximativement l'intensité de l'interaction qui s'exerce entre un organo-aluminique et un amide. Le tableau II permet de comparer le comportement du triéthylaluminium à ceux du triisobutylaluminium et du tri-*n*-octylaluminium. On constate que les abaissements de fréquence $\Delta\nu$ sont très voisins, les trois organo-aluminiques ayant sensiblement la même affinité électrophile. Il apparaît seulement que le diméthylacétamide est légèrement moins nucléophile que les deux autres amides étudiés.

Lorsque l'on opère avec des mélanges où le trialcoylaluminium est introduit en excès par rapport à l'amide, l'interprétation des spectres devient plus difficile. On constate en effet que, pour une concentration globale constante en amide, l'intensité de la bande « amide lié » diminue quand on accroît l'excès d'organo-aluminique [Al/Am > 1]. Il s'ensuit que la constante d'extinction de cette bande semble varier avec la concentration du trialcoylaluminium, ce qui peut s'expliquer en considérant une évolution de la stœchiométrie ou de la nature du complexe.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) S. PASYNKIEWICZ et E. SLIWA, *J. Organometal. Chem.*, 3, 1965, p. 121.
(2) K. STAROWIEYSKI et S. PASYNKIEWICZ, *Roczniki. Chemii.*, 40, 1966, p. 47.
(3) S. PASYNKIEWICZ et K. STAROWIEYSKI, *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* 6 *ab*, 1967, p. 76.
(4) S. PASYNKIEWICZ, L. KOZERSKI et B. GRABOWSKI, *J. Organometal. Chem.*, 8, 1967, p. 233.
(5) K. STAROWIEYSKI, S. PASYNKIEWICZ et M. BOLESLAWSKI, *J. Organometal. Chem.* 10, 1967, p. 393.
(6) S. PASYNKIEWICZ et K. STAROWIEYSKI, *Roczniki. Chemii.*, 41, 1967, p. 1139.
(7) E. HERBEUVAL, *Thèse de spécialité*, Nancy, février 1972.
(8) I. M. KLOTZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2299.

Laboratoire de Chimie physique macromoléculaire,
C. N. R. S., E. R. A. n° 23,
École Nationale Supérieure des Industries chimiques,
1, rue Grandville,
54000 Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

THERMOCHIMIE. — *Étude théorique de l'entropie de fusion des chaînes aliphatiques de lécithines synthétiques.* Note (*) de MM. **Jacques Belle** et **Pierre Bothorel**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Un modèle basé sur l'isomérie de rotation des chaînes aliphatiques et sur leurs interactions intermoléculaire est proposé pour rendre compte des propriétés structurales des lécithines synthétiques saturées. Le calcul de l'entropie de « fusion » en fonction de la distance entre chaînes dans la phase « liquide » a été fait dans le cas de l'hexane.

Nous avons montré récemment ([1]) qu'il était possible de paramétrer correctement la variation d'entropie de fusion des chaînes aliphatiques de lécithines synthétiques ([2]) en utilisant le modèle des isomères de rotation. Dans la phase « liquide », la différence d'énergie $\Delta u_0^{\prime\prime}$ entre séquences gauche et *trans* est de 1400 cal.mole^{-1}. Quand chaque chaîne est libre de prendre toutes ses conformations, comme dans le gaz, la valeur de $\Delta u_0^{\prime\prime}$ est nettement plus faible (600-700 cal.mole^{-1}). Les interactions intercaténaires pourraient être à l'origine de l'exaltation de $\Delta u_0^{\prime\prime}$, en rendant moins probables les conformations gauches. Mais le calcul fait précédemment s'appliquait à une seule chaîne et ne tenait pas compte dans ses prémices de ces interactions. Il devenait donc nécessaire de rechercher un nouveau modèle, plus élaboré où les interactions intra et intercaténaires seraient prises en compte *ab initio*. C'est ce modèle que nous allons présenter, ainsi que les premiers résultats obtenus.

L'extrémité d'une chaîne hydrocarbonée normale et saturée est fixée dans un plan P. Elle peut prendre les diverses conformations prévues par la théorie des isomères de rotation ([3]). A la distance *d*, se trouve une seconde chaîne également fixée sur le plan P. Les deux chaînes interagissent quand *d* est suffisamment faible. Nous tenons compte globalement de leurs interactions avec les autres molécules qui les entourent en les enfermant dans une boîte hexagonale dont les dimensions varient avec *d* : les côtés de cette boîte sont à la distance *d*/2 de chaque chaîne. Nous obtenons ainsi une simulation très stylisée de la structure des chaînes dans un film monomoléculaire ou une couche bimoléculaire (dispersion lipidique, membrane artificielle, etc.). Dans ces milieux réels, les chaînes sont effectivement perpendiculaires à l'interface lipides-eau et réparties selon un système hexagonal, avant leur fusion ([4]).

Les propriétés configurationnelles du modèle ainsi défini peuvent être calculées à partir de celles de chaque conformation du système, puis en prenant la moyenne statistique sur toutes les conformations. La probabilité d'existence, ou poids statistique, de chaque conformation ne dépend que de son énergie. Celle-ci peut être considérée comme la somme des

énergies intra et intercaténaires. La première peut être calculée comme dans notre étude précédente, en prenant $\Delta u_0'' = 600$ cal.mole^{-1} (cas de la chaîne « libre »). L'énergie intercaténaire est due aux forces de dispersion. Pour l'évaluer, nous avons admis la forme de potentiel de Lennard-Jones, qui permet d'exprimer analytiquement l'énergie d'interaction entre deux atomes :

$$V = \varepsilon\left[\left(\frac{\rho}{d}\right)^{12} - 2\left(\frac{\rho}{d}\right)^{6}\right].$$

Nous avons adopté les valeurs numériques des paramètres ε et ρ proposés par Lifson ([5]) pour le carbone et l'hydrogène. Les longueurs des liaisons ont été prises égales à 1,54 Å (C—C) et 1,10 Å (C—H). Soit U_k l'énergie totale du système dans une configuration donnée k (les deux chaînes occupent chacune une conformation et sont à la distance d). Nous pouvons calculer la somme d'états du système

$$Z = \sum_k e^{-\frac{U_k}{RT}},$$

l'énergie d'interaction entre chaînes :

$$U = Z^{-1}\sum_k U_k\, e^{-\frac{U_k}{RT}},$$

et l'entropie de configuration S du système :

$$S = R\left[\log Z + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial}{\partial T}\log_e Z\right)_P\right].$$

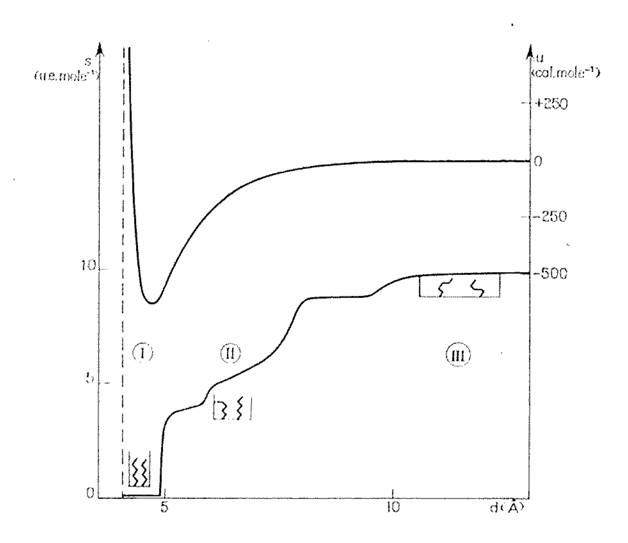
Nous avons calculé ainsi l'énergie et l'entropie de chaînes en interaction en fonction de leur distance d.

Nous avons porté sur la figure les résultats obtenus avec deux chaînes d'hexane normal; u et s sont les grandeurs molaires, relatives à une chaîne.

L'énergie d'interaction u est minimale quand les deux chaînes sont à 4,6 Å. Leur structure est alors celle de tous les hydrocarbures aliphatiques saturés cristallisés : les chaînes sont entièrement étendues (conformation totalement *trans*) et parallèles. Cette structure « cristalline » se conserve jusqu'à une distance de 4,9 Å (état I). Dans ce domaine, l'entropie de configuration est nulle, puisque chaque chaîne n'occupe qu'un seul état conformationnel. Les distances limites (4,6-4,9 Å) dépendent évidemment des valeurs numériques choisies pour les paramètres ε et ρ. Elles sont cependant en accord avec l'expérience : d'après Engelman ([6]), les chaînes lipidiques saturées de la membrane du *Mycoplasma laidlawii* sont à 4,8 Å environ l'une de l'autre dans leur état « cristallisé ».

Pour une distance d supérieure à 4,9 Å, des conformations gauches deviennent possibles, l'entropie n'est plus nulle (état II). Elle tend vers sa valeur maximale quand les chaînes s'éloignent beaucoup. Chaque chaîne devient alors libre de prendre toutes ses conformations (état III). Il suffit pour cela que les chaînes soient distantes de plus de 10 Å, les forces de dispersion sont alors déjà négligeables.

A l'aide de ces résultats, il est possible d'évaluer l'entropie de fusion Δs d'une chaîne d'hexane passant de l'état « cristallisé » (I) à un état « liquide » (II ou III). D'après ce modèle, Δs dépend de la distance d;



Entropie de configuration s de chaînes d'hexane normal dans une couche monomoléculaire (courbe inférieure) et énergie d'interaction u entre ces chaînes (courbe (supérieure).

la fusion serait donc liée à un écartement des têtes polaires des lipides, sur lesquelles sont fixées les chaînes. Or Engelman ([6]) a bien montré, qu'après fusion, les chaînes se sont écartées : $d = 5{,}5\text{-}6$ Å. Dans le cas de l'hexane, cette distance correspondrait à une entropie de fusion $\Delta s = s_{II} - s_{I}$ de 5 u. e. environ. Cette valeur est deux fois plus petite que celle qu'on attendrait si les chaînes étaient entièrement libres (état III). Or, nous avons fait remarquer précédemment ([1]) que les entropies de fusion expérimentales sont effectivement beaucoup plus petites que celles calculées sans tenir compte des interactions intercaténaires.

Le modèle proposé permet ainsi de relier deux données expérimentales sur la fusion des chaînes, d et Δs, de natures totalement différentes (diffraction des rayons X dans un cas, analyse enthalpique différentielle dans l'autre). Un accord quantitatif pourra être recherché quand nous aurons étudié des chaînes plus longues, identiques à celles des lécithines synthé-

tiques. Ce modèle permet également d'étudier d'autres propriétés structurales : épaisseur de la couche, biréfringence, orientation des marqueurs de spin fixés dans les chaînes, etc. Une étude approfondie sera publiée prochainement.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) P. Bothorel, C. Lussan, B. Lemaire et J. Belle, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1541.
(2) M. C. Phillips, R. M. Williams et D. Chapman, *Chem. Phys. Lipids*, 3, 1969, p. 234.
(3) G. Fourche et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 54.
(4) Y. K. Levine, A. I. Bailey et M. H. F. Wilkins, *Nature*, 220, 1968, p. 577.
(5) S. Lifson et A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 5116.
(6) D. M. Engelman, *J. Mol. Biol.*, 58, 1971, p. 153.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33400 *Talence,*
Gironde.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Couplage d'une réaction chimique enzymatique avec le travail mécanique d'un système macromoléculaire chargé,* in vitro. Note (*) de M. **Éric Sélégny**, Mme **Anne-Marie Meffroy-Biget** et M. **Michel Labbe**, présentée par M. Georges Champetier.

La réticulation de la gélatine par un aldéhyde, un dialdéhyde ou un sel de chrome, permet de préparer des gels insolubles, dont le gonflement, donc le volume, varie bien plus avec la concentration en carbonate d'ammonium (pH) qu'avec la teneur en urée. En couvrant le gel d'uréase, ou mieux en l'y incorporant, la contraction (réversible) du gel devient fonction du taux d'hydrolyse. A toutes conditions égales par ailleurs, le temps de réponse est lié à la longueur du chemin de diffusion ou de diffusion réaction. On discute brièvement les extensions de ce nouveau domaine de conversion d'énergies.

L'énergie produite par une réaction chimique est transformée en énergie mécanique dans la plupart des moteurs par l'intermédiaire d'un fluide. Les piles la transforment en énergie électrique.

Les systèmes macromoléculaires chargés et/ou enzymatiques peuvent également servir pour ces conversions d'énergies *in vitro*.

Ainsi les *transformations chimiques* enzymatiques peuvent générer des *signaux électriques* par l'intermédiaire d'électrodes à enzymes [1]. L'énergie chimique libérée par ces réactions peut aussi assurer le fonctionnement d'une pompe de transport actif [2], par l'intermédiaire de membranes composites macromoléculaires, et se voir transformée donc en *énergie osmotique*, comme cela vient d'être démontré récemment.

Les systèmes macromoléculaires chargés subissent des variations de volume au contact notamment de solutions de diverses concentrations (d'électrolytes, de petites ou grosses molécules neutres); la « respiration » des colonnes d'échangeurs d'ions est une des manifestations classiques de ces interactions. Il s'agit là de la transformation *d'énergie osmotique en énergie mécanique*. Sur ce principe, il a été créé un moteur fonctionnant par suite des variations d'élongations d'une fibre de collagène passant alternativement dans des récipients contenant soit une solution de sel ou de l'eau, soit divers sels [3].

L'énergie transportée par des photons a été convertie en énergie mécanique en utilisant notamment des colorants photo-isomérisables comme ions compensateurs [4].

Mais les solutions de polyélectrolytes subissent aussi des variations de viscosité et les systèmes insolubles des changements de volume, par suite de la modification de leur charge sous l'effet de *l'acidité* (pH) du milieu qui les baigne, (plus particulièrement les polyélectrolytes faibles ou amphotères) ou encore sous l'effet *d'agents* qui *complexent* les fonctions chargées ou s'associent avec elles.

Il ne semble pas que ce phénomène bien connu ait été employé jusqu'ici pour réaliser le couplage direct d'une extension ou contraction mécanique et d'une réaction chimique, par exemple enzymatique.

Nous en avons fait un premier modèle simple qui sera suivi d'autres plus proches des équivalents biologiques ou plus aptes à l'emploi pratique.

RÉSULTATS. — 1. Pour éviter sa désagrégation, la gélatine électrodialysée a été réticulée, soit par l'aldéhyde formique, soit par le glutaraldéhyde, soit par un composé du chrome. Les gels de teneurs en matière sèche variées (de 1 à 20 % en poids) ont été découpés en morceaux de dimensions uniformes.

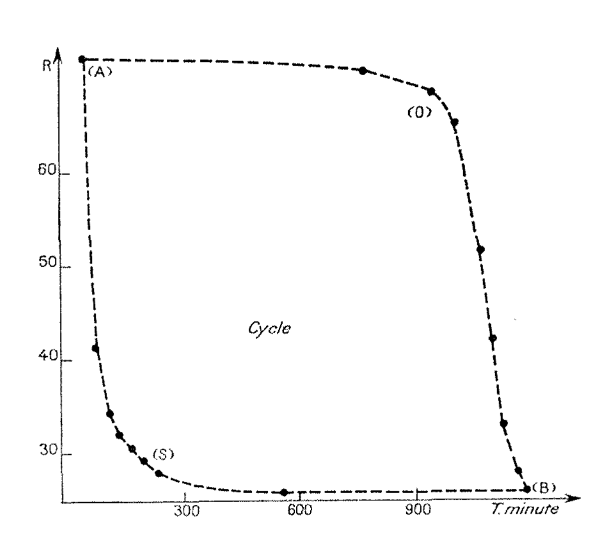


Fig. 1. — Cycle de variation de la teneur en eau d'un gel au chrome exprimé en R en fonction du temps de contact; équilibres : A avec l'eau, B avec le carbonate. ASB : contraction due au carbonate; BOA : regonflement à l'eau.

2. Les poids et volumes de ces morceaux ont été suivis à l'aide d'un pychnomètre-dilatomètre de précision ([7]) à 20°C au contact d'eau et de solutions de concentration croissante ou décroissante d'urée (max. 7 °/₀₀) ou de $(NH_4)_2CO_3$ (max. 7 °/₀₀) ou de leur succession ou de leur mélange. On déduit de ces mesures, le rapport

$$R = \frac{\text{Solvant retenu}}{\text{Matière sèche}} \quad \text{du gel.}$$

La figure 1 donne un exemple des résultats avec un gel au chrome qui révèlent la reversibilité des variations et indiquent dans ce cas, une forte diminution de volume lorsqu'on passe de l'eau au carbonate; il n'y a guère de variation pour l'urée.

3. Quand de l'uréase est ajoutée à la solution d'urée (non tamponnée) le pH monte rapidement et le gel prend des dimensions correspondant au nouveau produit formé (carbonate) au fur et à mesure que celui-ci y diffuse. Il suffit de laver à l'eau pour régénérer à nouveau le gel.

La cinétique de contraction est naturellement liée à la cinétique diffusionnelle ([8]). A titre d'exemple, dans le cas d'un gel au glutaraldéhyde le temps de demi-équilibre ($T_{1/2}$) est proportionnel au carré de l'arrête (l)

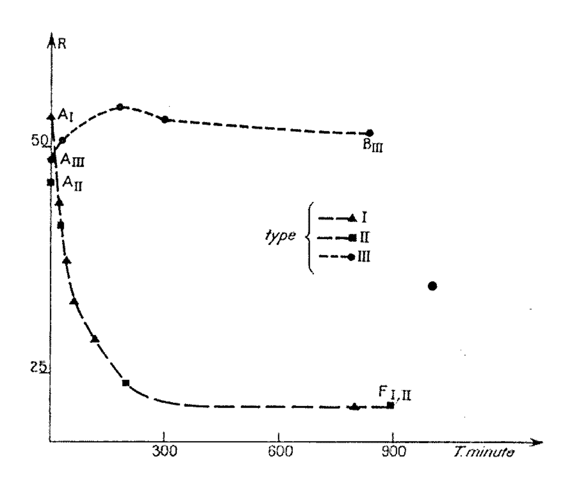


Fig. 2. — Évolution de R avec un gel au glutaraldéhyde : contact du carbonate; II, urée + uréase en solution; III, uréase dans le gel + urée en solution; le gros point isolé représente R au bout de 48 h dans l'expérience III.

du cube moyen du gel ($T_{1/2} = kl^2$; $k = 139$ mn.cm^{-2}). Si on admet en première approximation que la loi est valable encore pour de très petits cubes, on obtient $T_{1/2} \# 1/100$ de secondes pour $l = 10\ \mu$.

4. De l'enzyme a été incorporée au gel, soit par diffusion physique prolongée à l'état très gonflé et piègeage par synérèse partielle, soit directement à la réticulation. La diffusion-réaction de l'urée ([9]) se complique mathématiquement par une convection (à cause de l'expulsion de solution), mais le phénomène prévu s'observe, on produit plus lentement du travail mécanique (*fig.* 2).

Conclusions. — Le couplage proposé semble expérimentalement démontré.

La production de fibres de collagène non dégradé (transition hélice pelote), de systèmes produisant de l'acide lactique, transformant du glucose, utilisant de l'ATP, éluant du calcium, se combinant avec des pompes actives, réglant décontraction et contraction par réactions différentes, composés de macromolécules de charges différentes et d'autres peuvent et seront utilisés et décrits dans l'avenir.

On peut proposer aussi les gels réticulés pour des expériences d'immuno-diffusion [10].

(*) Séance du 3 juillet 1972.

[1] TRAN MINH CANH, É. SÉLÉGNY et G. BROUN, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 309.

[2] É. SÉLÉGNY, G. BROUN et D. THOMAS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1377; 271, série D, 1970, p. 1423.

[3] A. KATCHALSKY et A. OPLATKA, *Handb. Sens. Physiol.*, I, 1971, p. 1-17.

[4] G. VAN DER VEEN et W. PRINS, *Nature* (London), *Phys. Sc.*, 230, 1971, p. 70-72.

[5] S. AVRAMEAS, G. BROUN, É. SÉLÉGNY et D. THOMAS, 1968, Brevet Français C. N. R.S. nº 146.205.

[6] É. SÉLÉGNY, S. AVRAMEAS, G. BROUN et D. THOMAS, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1431.

[7] B. SALOMON et A.-M. MEFFROY-BIGET, Modèle déposé nº 128-190, classe XII, 3 août 1971.

[8] A.-M. MEFFROY-BIGET, *Thèse de Doctorat*, Paris, Sorbonne, 1948.

[9] G. BROUN, A. DAVID, M. MÉTAYER et D. THOMAS, *J. Membrane Biol.* (à paraître).

[10] A.-M. MEFFROY-BIGET, *J. Chim. Phys.*, 1970, nº 5, p. 863-868.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences de Rouen, 76130 Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Les conditions pour l'existence des niveaux non-liants dans les molécules qui possèdent un graphe annulaire.* Note (*) de M. **Dennis H. Rouvray**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous démontrons que les niveaux d'énergie non-liants peuvent paraître seulement dans les molécules annulaires qui possèdent en tout $4n$ atomes, où n est un nombre entier positif.

Considérons les graphes [1] de quelques molécules annulaires, comme l'indique la figure 1.

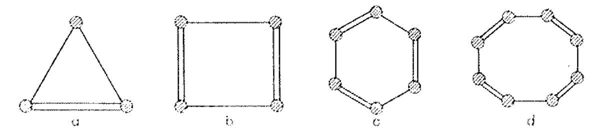


Fig. 1. — Les graphes des molécules de (*a*) cyclopropène, (*b*) cyclobutadiène, (*c*) benzène et (*d*) cyclooctatétraène.

D'après la théorie des orbitales moléculaires [2], nous savons que chaque atome aura un coefficient c_{rs} associé. Tous les c_{rs} satisferont à une condition avancée par Longuet-Higgins [3] que

(1) $$-\varepsilon_r c_{rs} + \sum_t \beta c_{rt} = 0,$$

où ε_r est une valeur propre de la molécule, β une intégrale de résonance entre deux atomes adjacents (nous assumons ici que l'intégrale β est identique pour toutes les paires d'atomes), et la sommation comprend tous les atomes adjacents à atome s.

Afin qu'un niveau d'énergie non-liant paraisse, il faut que ε_r soit nul. En ce cas-ci l'équation (1) se réduit à

(2) $$\sum_t \beta c_{rt} = 0.$$

Suite à l'équation (2), on peut marquer les atomes dans les molécules qui possèdent un niveau non-liant de manière conséquente. Si un atome arbitraire dans une telle molécule est marqué par le coefficient x, et un atome adjacent par le coefficient y, puis tous les atomes dans l'anneau peuvent être marqués conséquemment, comme l'indique la figure 2.

La somme des coefficients adjacents à un atome quelconque est toujours nulle. En cas d'impossibilité de marquer conséquemment, les niveaux non-liants ne paraîtront pas (voir, par exemple, les cas des molécules de cyclopropène et de benzène).

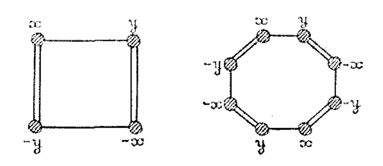


Fig. 2. — Le système de désignation conséquente des sommets dans deux graphes annulaires.

Théorème 1. — *Les graphes annulaires peuvent être marqués de manière conséquente s'ils contiennent 4 n atomes, où n est un nombre entier positif.*

Considérons un anneau quelconque qui se présente sous la forme de la figure 3.

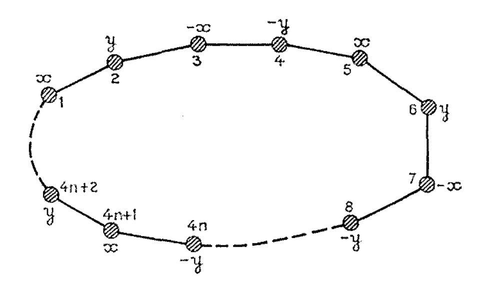


Fig. 3. — Le système de désignation conséquente d'un graphe annulaire quelconque.

Admettons sans perte de généralité que le sommet « $4n+1$ » est marqué par x et que le sommet « $4n+2$ » est marqué par y. Le théorème est certainement vrai pour le cas $n = 0$.

Supposons que cette manière de marquer est vraie pour $n = p$. Puis le sommet « $4p+1$ » est marqué x et le sommet « $4p+2$ » est marqué y. En conséquence de l'alternation des coefficients autour de l'anneau, le sommet « $4p+3$ » devient $-x$ et le sommet « $4p+4$ » devient pareillement $-y$.

Or le sommet « $4p+5$ » est marqué maintenant par x et le sommet « $4p+6$ » par y. Mais le sommet « $4p+5$ » est actuellement le sommet « $4(p+1)+1$ » et le sommet « $4p+6$ » est le sommet « $4(p+1)+2$ ». Donc le théorème est vrai pour le cas $n = p+1$ et, par la loi d'induction, est vrai pour tous les n.

Théorème 2. — *Une molécule annulaire possédera pour le moins un niveau d'énergie non-liant si on peut la marquer d'après la manière conséquente du théorème 1.*

Assumons qu'un anneau comme l'indique la figure 3 possède en tout r sommets. Alors le $(r+1)^{\text{ième}}$ sommet est égal au premier sommet, et conséquemment peut se marquer par le coefficient x. Le sommet « $r+1$ » est donc de la forme « $4n+1$ ». De là nous conclurons que pour marquer la molécule conséquemment, il faut que $r = 4n$. En conséquence, seulement les molécules annulaires qui possèdent des graphes qui contiennent en tout $4n$ sommets auront des niveaux d'énergie non-liants.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) C. Berge, *La théorie des graphes et ses applications*, 2e édit., Dunod et Cie, Paris, 1966.
(2) L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin, Inc., New York, 1966.
(3) H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 265.

Département de Chimie,
University of the Witwatersrand,
Johannesburg,
Afrique du Sud.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Préparation et étude des combinaisons des acides mixtes complexes de l'indium trivalent avec des bases organiques.* Note (*) de MM. **A. G. Galinos** et **D. M. Kaminaris**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans le présent travail nous décrivons la préparation des combinaisons des acides mixtes halogénés de l'indium trivalent, avec l'aniline, la pyridine et la quinoléine et nous étudions leurs propriétés physiques et chimiques. Les caractéristiques de leurs spectres d'absorption ultraviolette et infrarouge et de leurs spectres de diffraction aux rayons X sont déterminées.

L'existence d'acides complexes mixtes éthérés de formule

$$H(InX_3X')\,2\,Et_2O \quad (^1)$$

(où X et X' sont des atomes d'halogènes) de l'indium trivalent a conduit à la préparation de leurs sels avec des bases organiques : pyridine, aniline, quinoléine.

La préparation des composés d'acides complexes halogénés simples des métaux Zn, Cd, Be, Sb, Bi a déjà été signalée [(2) à (5)].

Dans la présente Note nous rapportons la préparation, pour la première fois, des sels de ces acides avec la pyridine, l'aniline et la quinoléine.

Les acides en question réagissent facilement avec les bases organiques en formant des corps bien cristallisés. Les corps ainsi obtenus portés à des températures plus élevées que leur point de fusion, ne se décomposent pas mais se transforment en composés dont le point de fusion est bien différent de celui des corps initiaux.

Ces composés diffèrent également des corps initiaux par leurs propriétés physiques, telles que la forme des cristaux, l'odeur, la couleur, tout en présentant la même composition chimique, étant de ce fait des corps isomères.

Partie expérimentale. — Suivant la méthode que nous avons décrite précédemment [(6), (7)] nous avons préparé les nouveaux corps ci-dessous, dont nous avons étudié les propriétés ainsi que celles, également nouvelles, des composés, qui proviennent de leur transformation thermique.

Toutes les manipulations pour la préparation de ces corps ont été effectuées dans une boîte à gants.

Après la préparation, les produits de la réaction sont transférés dans un cristallisoir, placé dans un dessiccateur à vide sur de l'acide sulfurique concentré pendant 10-15 jours. L'évaporation de la base organique en excès a été effectuée par épuisement continu de ses vapeurs et, après deux recris-

tallisations, les produits obtenus ont été séchés sous vide pendant deux ou trois semaines. Les cristaux, de couleur variable (*voir* tableau I), ont été analysés par des méthodes classiques et répondent bien aux formules suivantes.

TABLEAU I

Formule	F (°C) I (*)	F (°C) S (**)	Couleur I	Couleur S	Analyses	Odeur I
$H(InI_3Cl).4$ An....	82	164	Blanc	Orangé	1 : 1,01 : 3,1 / : 0,99 : 4,05	Aniline
$H(InI_3Br).4$ An...	95	108	Orangé	Rouge	1 : 1,01 : 3,1 / : 1,05 : 4,2	»
$H(InI_3Br).4$ Pyr...	164	146	Jaune	Noir	1 : 1,04 : 3,06 / : 1,1 : 4,15	Pyridine
$H(InI_3Br).2$ Qu...	106	142	Jaune pâle	Marron	1 : 1,03 : 3,03 / : 1,1 : 2,2	Quinoléine
$H(InBr_3Cl).4$ Pyr...	198	105	Blanc	Blanc	1 : 1,015 : 3,05 / : 1,1 : 3,9	Pyridine
$H(InBr_3Cl).2$ Qu..	94	119	Marron	Marron foncé	1 : 1,07 : 3,08 / : 1,1 : 4,2	Quinoléine

(*) I : composé à point de fusion inférieur.

(**) S : composé à point de fusion supérieur.

Ces nouveaux corps ne sont pas solubles dans les solvants organiques; ils sont un peu solubles dans l'acétone et très solubles dans l'eau seulement quand cette dernière est additionnée d'acide nitrique concentré (6 N).

En faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution acétonique de ces corps, pendant environ 5 mn, on ne voit pas de formation de précipité du sulfure correspondant. Mais, en diluant suffisamment (1 : 10) par l'eau, le précipité fait son apparition quelques heures après.

Tous ces corps se présentent sous forme d'aiguilles cristallisées, bien formées, et sont complètement stables vis-à-vis de l'acide sulfurique.

Afin de confirmer nos observations nous avons procédé à l'obtention et à l'étude des spectres d'absorption dans l'infrarouge des deux formes d'une même combinaison, au moyen du spectromètre 157 « Perkin-Elmer » à prisme de NaCl.

Le tableau II présente les caractéristiques de ces spectres.

SPECTRES ULTRAVIOLETS. — Les spectres d'absorption ultraviolets ont été tracés avec un appareil « Beckman DU 2 » dans l'éthanol absolu. Si on les compare aux spectres des bases organiques pures, on constate que les maximums d'absorption ont été déplacés.

L'aniline pure présente trois maximums : $\lambda_1 = 283$ nm; $\lambda_2 = 243$ nm et $\lambda_3 = 230$ nm. Le composé de coordination $H[InI_3Br].4$ An, de P. F. I.

présente deux maximums, l'un à $\lambda_1 = 225$ nm, et l'autre à $\lambda_2 = 280$ nm. La même combinaison de P. F. S. présente aussi deux maximums, à $\lambda_1 = 220$ nm et à $\lambda_2 = 275$ nm.

TABLEAU II

Spectres infrarouges des complexes (cm^{-1})

H (InI_3Cl).4 An		H ($InBr_3Cl$).4 Py		H ($InBr_3Cl$).2 Q	
P. F. I. (*) 82°C	P. F. S. (**) 164°C	P. F. I. (*) 198°C	P. F. S. (**) 105°C	P. F. I. (*) 94°C	P. F. S. (**) 119°C
—	—	690	—	—	—
742	740	748	740	740	740
800	798	760	762	807	772
898	1 010	798	898	950	785
990	1 020	1 000	997	970	805
1 040	1 038	1 010	1 050	1 010	951
1 060	1 060	1 032	1 161	1 120	1 122
1 080	1 213	1 155	1 199	1 140	1 143
1 170	1 320	1 198	1 245	1 220	1 220
1 220	1 440	1 250	1 320	1 300	1 300
1 440	1 480	1 290	1 363	1 376	1 382
1 480	1 560	1 205	1 477	1 498	1 500
1 560	1 600	1 290	1 603	1 599	1 596
1 580	2 560	1 322	2 798	—	3 300
2 555	3 000	1 448	3 055	—	—
2 990	3 400	1 449	—	—	—
—	—	1 535	—	—	—
—	—	1 600	—	—	—
—	—	2 600	—	—	—
—	—	3 000	—	—	—

(*) P. F. I. : point de fusion inférieur.

(**) P. F. S. : point de fusion supérieur.

Ce phénomène a été également observé pour les complexes de la pyridine et de la quinoléine. La pyridine pure présente des maximums à $\lambda_1 = 254$ nm et $\lambda_2 = 205$ nm, tandis que le composé de coordination H [InI_3Br]. 4 Pyr, de P. F. I. présente ces maximums à $\lambda_1 = 220$ nm, $\lambda_2 = 254$ nm et le composé de P. F. S. à $\lambda_1 = 217$ nm et $\lambda_2 = 245$ nm.

La quinoléine pure présente des maximums à $\lambda_1 = 275$ nm et $\lambda_2 = 311$ nm tandis que le composé de coordination H [InI_3Cl] 2 Q de P. F. I. présente ces maximums à $\lambda_1 = 225$ nm, et $\lambda_2 = 265$ nm et de P. F. S. à $\lambda_1 = 220$ mn et $\lambda_2 = 275$ nm.

L'apparition dans tous les cas d'un maximum $\lambda_1 = 217 \sim 225$ nm, qui n'apparaît pas avec les bases correspondantes, indique probablement la formation d'un corps nouveau de type charge transfert complexes.

Dans la région visible du spectre ces composés ne présentent aucune absorption. Les spectres ultraviolets se rapportent aux composés de point de fusion inférieur et supérieur.

Spectres de diffraction des rayons X. — Les spectres de diffraction des rayons X des composés de coordination avec l'aniline, la pyridine et la quinoléine ont été enregistrés à l'aide d'un appareil « Philips » (tension : 40 kV ; intensité : 20 mA ; lampe de cuivre ; raie d'émission : $K\alpha_1 = 1,5405$ Å). Par comparaison de deux spectres d'une composé en poudre on conclut qu'il s'agit de phases distinctes de symétrie basse.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

([1]) A. G. Galinos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3032.
([2]) A. G. Galinos, *J. I. N. C.*, 19, 1961, p. 69.
([3]) A. G. Galinos et P. B. Isopoulos, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2157.
([4]) A. G. Galinos, D. M. Kaminaris et A. D. Papadimitriou, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 185.
([5]) A. G. Galinos, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1592.
([6]) D. M. Kaminaris, *Thèse*, 1972.
([7]) A. G. Galinos et D. Kaminaris, *Z. anorg. allgem. Chem.* (à paraître en 1972).

Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Patras,
Grèce.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés de la phase* URh_2O_6. Note (*) de MM. **Jean Omaly** et **Jean-Paul Badaud**, présentée par M. Georges Champetier.

La phase URh_2O_6 a été préparée par réaction à l'état solide; elle cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace D_{4h}^{14}, $P\,4_2/mnm$. Les paramètres de maille sont $a = 4{,}744$ Å et $c = 9{,}360$ Å. URh_2O_6 présente un faible paramagnétisme indépendant de la température. La résistivité électrique est élevée. Le spectre infrarouge est analogue à celui de $ZnSb_2O_6$.

L'uranium hexavalent forme avec les éléments trivalents des phases de stœchiométrie UM_6O_{12} et $U_9M_2O_{30}$. A notre connaissance un seul composé de type UB_2O_6, où B est le chrome, a été préparé par synthèse hydrothermale. D'après son spectre de poudre ce composé cristallise dans le groupe d'espace D_{3d}^1 (1). Il nous a donc paru intéressant de signaler l'existence de la phase URh_2O_6 de stœchiométrie analogue mais de structure trirutile.

La phase URh_2O_6 est préparée par réaction dans l'état solide entre UO_3 et Rh_2O_3. UO_3 est l'oxyde du commerce, Rh_2O_3 est préparé au laboratoire à partir du chlorure de rhodium hydraté chauffé sous courant d'oxygène à 650°C. Le mélange stœchiométrique des oxydes soigneusement broyés est chauffé sous forme pulvérulente 24 h à 600°C, puis pendant 30 h à 990°C dans une nacelle d'or placée à l'intérieur d'un tube de quartz scellé. Si le mélange d'oxydes est porté directement à 1000°C, l'analyse radiocristallographique révèle la formation de U_3O_8; l'obtention de la phase pure nécessite alors un chauffage prolongé d'une dizaine de jours avec un broyage toutes les 24 h.

La phase obtenue est noire.

L'indexation du spectre de poudre obtenu avec la raie K_α du cuivre est faite dans le système quadratique. Après affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés (2), nous proposons les valeurs

$$a = 4{,}744 \pm 0{,}001 \text{ Å}, \qquad c = 9{,}360 \pm 0{,}004 \text{ Å}.$$

La densité expérimentale est $d = 8{,}3$ soit une densité déduite pour $Z = 2$, $d = 8{,}51$.

Cette phase apparaît comme isotype de $ZnSb_2O_6$ dont le groupe d'espace est D_{4h}^{14}, $P\,4_2/mnm$. Dans cette hypothèse nous avons placé les ions dans les positions suivantes :

U^{6+} en 2 a : (0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2);
Rh^{3+} en 4 e : $\pm$ (0, 0, z; 1/2, 1/2, z + 1/2);
O^{2-} en 4 f : $\pm$ (x, x, 0; x + 1/2, 1/2 — x, 1/2);
O^{2-} en 8 j : $\pm$ (x, x, y; $\bar{x}$, $\bar{x}$, y; x + 1/2, 1/2 — x, y + 1/2; 1/2 — x, x + 1/2, y + 1/2).

TABLEAU I

URh_2O_6

$a = 4,744$ Å, $c = 9,360$ Å.

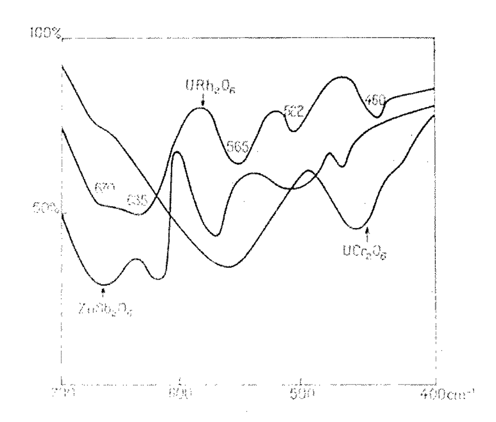
h k l	d_{ex}	d_{calc}	I_{ex}	I_{calc}
0 0 2	4,72	4,68	4,5	4,5
1 0 1	4,25	4,23	23,7	23,2
1 1 0	3,36	3,35	100,0	100,0
1 1 2	2,73	2,72	8,6	8,4
1 0 3	2,61	2,60	93,3	91,3
2 0 0	2,374	2,371	29,3	24,7
1 1 3	2,287	2,284	2,9	2,5
2 1 0 2 0 2	2,120	2,121 2,115	3,9	6,2
2 1 1	2,071	2,069	7,6	8,7
1 1 4	1,919	1,920	3,9	3,6
2 1 3 1 0 5	1,753	1,754 1,741	79,9	70,4
2 2 0	1,678	1,677	19,6	17,9
2 2 2	1,578	1,578	1,4	1,5
0 0 6 3 0 1	1,560	1,560 1,559	8,6	8,6
3 1 0	1,499	1,498	19,0	17,8
3 1 2	1,428	1,428	2,0	2,8
3 0 3 1 1 6	1,411	1,414 1,410	38,6	34,6
2 2 4	1,3632	1,3632	1,0	1,9
2 0 6	1,3035	1,3034	11,5	10,0
1 0 7	1,2870	1,2870	2,1	0,9
3 2 3	1,2121	1,2123	17,3	16,2
4 0 0	1,1850	1,1859	5,1	5,3
3 3 0	1,1418	1,1419	12,2	11,0
2 1 7	1,1314	1,1312	1,0	1,8
4 1 1 2 2 6	1,1173	1,1182 1,1173	5,2	5,3
4 1 3 3 1 6	1,0795	1,0813 1,0795	29,5	27,8
4 2 0	1,0601	1,0607	5,7	5,9
4 2 2	1,0342	1,0345	1,0	1,4
1 0 9	1,0155	1,0159	6,2	6,4

Bien que les facteurs de diffusion [3] des ions rhodium et uranium soient importants et en l'absence de monocristaux, nous avons essayé de déterminer les paramètres de positions des atomes dans la maille cristalline. Nous avons supposé les valeurs des paramètres x de l'oxygène égaux dans les sites $4f$ et $8j$ et attribué la valeur $z = 1/3$, admise généralement pour des structures analogues, pour le site $4e$. Le minimum du facteur de véracité $R = \sum (I_0 - I_c) / \sum I_c$ non minimisé par l'attribution de facteurs de température aux ions est égal à 0,076 pour les valeurs

$$x = 0,288, \qquad y = 0,301.$$

Cependant, étant donné la faible variation des intensités de raies de diffraction pour des variations importantes des paramètres de position de l'oxygène, un affinement plus précis de cette structure nécessite l'élaboration de monocristaux ou l'emploi d'autres techniques de diffraction.

Nous avons essayé de justifier les valeurs de ces paramètres par l'étude des distances anions-cations dans les polyèdres de coordination. L'uranium est entouré de quatre oxygènes du site 8 *j* et de deux oxygènes du site 4 *f*, les distances respectives sont 2,34 et 1,93 Å. Ce type de coordination à quatre liaisons longues et deux liaisons courtes est caractéristique des



liaisons uranyle et diffère de l'octaèdre régulier inhabituellement rencontré pour le composé UCr_2O_4 [1].

La distance moyenne U^{6+}—O est de 2,20 Å.

Le polyèdre de coordination du rhodium, lié à l'octaèdre irrégulier de l'uranium par une arête, est nettement déformé puisque deux oxygènes 4 *f* sont placés à 2,11 Å, deux oxygènes 8 *j* à 1,89 Å et deux autres oxygènes 8 *j* à 1,95 Å. La distance moyenne Rh^{3+}—O est de 1,99 Å.

En adoptant les valeurs de 1,36 Å pour le rayon de l'oxygène en coordinence 6 et de 0,66 pour Rh^{3+} en coordinence 6, d'après les valeurs de Shannon et Prewitt ([illegible]), les distances calculées diffèrent de 4 % des distances expérimentales U^{6+}—O et de 1,4 % de la distance expérimentale Rh^{3+}—O. Il semble donc que dans l'attente d'une étude cristallographique plus complète les paramètres proposés doivent être considérés comme une approximation.

La phase URh_2O_6 possède un très faible paramagnétisme indépendant de la température, $\chi_M = (135 \pm 15).10^{-6}$.

Il ne s'agit pas d'un paramagnétisme de Pauli : la résistivité mesurée à 25°C sur un échantillon comprimé est de l'ordre de 2,5 MΩ.cm.

Le spectre infrarouge de URh_2O_6 (*fig.*), réalisé dans KBr entre 700 et 400 mμ, montre une analogie avec ceux d'autres phases trirutiles [5],

et en particulier avec celui de $ZnSb_2O_6$ ([6]); la différence la plus notable est l'intensité importante de la bande située vers 635 cm^{-1} pour URh_2O_6 avec épaulement à 670 cm^{-1}. Dans le même intervalle de fréquence il n'existe pour UCr_2O_6 que deux bandes d'absorption avec deux faibles épaulements, ce qui est en bon accord avec les spectres proposés récemment pour les composés du type $PbSb_2O_6$ ([7]).

La phase URh_2O_6 possède donc une structure trirutile inverse selon la nomenclature de Bayer ([5]) et dont les seuls exemples paraissent être WCr_2O_6 ([5]) et WV_2O_6 ([8]).

(*) Séance du 10 juillet 1972.

([1]) H. R. Hoekstra et S. Siegel, *J. inorg. nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 2867-2873.

([2]) A. T. Evans, J. R. Appleman D. E. et D. S. Handwerker, *Prog. Ann. Meet. Amer. Crystallogr. Ass.*, 1963, p. 28-42.

([3]) D. T. Cromer et J. T. Waber, *Acta Cryst.*, 1965, p. 18-104.

([4]) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925-946.

([5]) G. Bayer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1961, p. 94-95.

([6]) W. B. White, *Mat. Res. Bull.*, 2, 1967, p. 381-394.

([7]) R. Franck et C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 245.

([8]) J. C. Bernier et P. Poix : (*a*) *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1164; (*b*) *Ibid.*, 265, série C, 1967, p. 1247; (*c*) *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 119-126.

Université de Clermont-Ferrand,
Service de Chimie minérale,
Laboratoire
de Chimie minérale I,
Complexe Scientifique des Cézeaux,
B. P. nº 45,
63170 *Aubière, Puy-de-Dôme.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'addition de l'acide chloro-2 éthane sulfinique aux composés éthyléniques activés.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Georges Lonchambon**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition de l'acide chloro-2 éthane sulfinique aux doubles liaisons activées des esters et amides de l'acide éthènesulfonique, de la divinylsulfone, de l'anhydride maléique, de la benzoquinone-1.4 ainsi que de la naphtoquinone-1.4, donne les composés suivants : esters et amides de l'acide (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 éthanesulfonique, (chloro-2 éthylsulfonyl)-1 vinylsulfonyl-2 éthane, acide (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 succinique, (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 hydroquinone-1.4 et naphtohydroquinone-1.4.

La déchlorhydratation par la triéthylamine fournit les dérivés vinyliques correspondants. Cependant, avec la (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 naphtohydroquinone-1.4, la réaction avec la triéthylamine, effectuée sans précautions spéciales vis-à-vis de l'air, fournit la chloro-3 hydroxy-2 naphtoquinone-1.4 par un mécanisme étudié spécialement.

L'acide chloro-2 éthanesulfinique, $ClCH_2CH_2SO_2H$, est un produit d'accès facile, qui mérite une certaine attention en raison notamment de sa facilité d'addition aux doubles liaisons activées, pour donner des sulfones β-chloro-éthylées susceptibles de trouver des applications pratiques.

Cet acide sulfinique a déjà été obtenu par réduction en milieu aqueux du chlorure de chloro-2 éthanesulfonyle, à $pH < 6$, au moyen d'une solution aqueuse alcaline (NaOH) de bisulfite de sodium à la température de — 10° ([1]).

La solution aqueuse du produit avait déjà donné, avec l'acide acrylique et l'acrylamide, l'acide (chloro-2 éthylsulfonyl)-3 propionique et l'amide correspondant ([1]).

Nous nous sommes attachés à isoler l'acide chloro-2 éthanesulfinique, corps assez peu stable, afin d'étudier ses propriétés et ses réactions en solvant organique. Pour cela, une fois la réduction du sulfochlorure effectuée, la solution est acidifiée par H_2SO_4 à 50 % (pH 1), puis elle est séparée du sel de Glauber (Na_2SO_4, 10 H_2O) cristallisé, et extraite à l'éther ou à l'acétate d'éthyle. L'extrait organique, séché sur tamis moléculaire, contient le produit qui est beaucoup plus stable à l'air que dissous dans l'eau. Après concentration, on obtient l'acide sous forme de liquide incolore, indistillable, légèrement lacrymogène ($pK_a = 1,8$ à 20°), moins acide que l'acide sulfonique correspondant.

Les solutions du produit dans l'eau, le dioxanne, ainsi que dans l'acétate d'éthyle, le benzène ou l'alcool, réagissent assez facilement vers 5° avec les composés à double liaison activée, en suspension ou dissous dans les divers milieux. Il est à signaler cependant qu'une petite quantité d'eau facilite la réaction dans les solvants non aqueux.

Un certain nombre de substrats fournissent des composés d'addition, mais nous ne mentionnerons, pour le moment, que les réactions avec les dérivés sulfonés vinyliques.

Ainsi, les éthènesulfonates de méthyle et de phényle, réagissent facilement pour donner respectivement le (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 éthanesulfonate de méthyle, **1** *a* ($C_5H_{11}ClO_5S_2$), F_{inst} 129° (acétate d'éthyle) et de phényle, **1** *b* ($C_{10}H_{13}ClO_5S_2$), F_{inst} 112° (eau-dioxanne 50/50).

Avec l'éthènesulfonamide, la réaction, encore plus rapide, fournit le (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 éthanesulfonamide, **1** *c* ($C_4H_{10}ClNO_4S_2$), F_{inst} 153° (acétate d'éthyle).

$$Cl(CH_2)_2SO_2H + CH_2{=}CHZ \longrightarrow Cl(CH_2)_2SO_2(CH_2)_2Z \ (\mathbf{1}) \longrightarrow CH_2{=}CHSO_2(CH_2)_2Z \ (\mathbf{2})$$

a) $Z = SO_3CH_3$; b) $Z = SO_3C_6H_5$; c) $Z = SO_2NH_2$; d) $Z = SO_2CH{=}CH_2$

$Cl(CH_2)_2SO_2H$ + anhydride maléique $\longrightarrow$ $Cl(CH_2)_2SO_2CH(CO_2H)CH_2CO_2H$ **3** $\longrightarrow$ $CH_2{=}CHSO_2CH(CO_2H)CH_2CO_2H$ **4**

$Cl(CH_2)_2SO_2H$ + benzoquinone $\longrightarrow$ $Cl(CH_2)_2SO_2$-hydroquinone **5**

$Cl(CH_2)_2SO_2H$ + naphtoquinone $\longrightarrow$ $Cl(CH_2)_2SO_2$-naphtalènediol **6** ; **6** $\xrightarrow{(N_2)}$ $CH_2{=}CHSO_2$-naphtalènediol **7** ; **6** $\xrightarrow{O_2\ (NEt_3)}$ $Cl(CH_2)_2SO_2$-naphtoquinone **8**

8 + H_2O_2 (NEt_3) $\longrightarrow$ $Cl(CH_2)_2SO_2$-époxynaphtoquinone **9** $\longrightarrow$ $Et_3\overset{\oplus}{N}H$ $\overset{\ominus}{O}$-chloronaphtoquinone **10** + $CH_2{=}CH_2$ + SO_2

Il est à souligner encore que la divinylsulfone ne réagit que par une seule fonction vinylique, c'est-à-dire qu'elle donne le (chloro-2 éthylsulfonyl)-1 vinylsulfonyl-2 éthane, **1** *d* ($C_6H_{11}ClO_4S_2$), F_{inst} 129° (acétate d'éthyle).

D'autre part, la réaction n'a pas lieu avec l'acide éthènesulfonique mais le produit attendu, l'acide (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 éthanesulfonique ($C_4H_9ClO_5S_2$), F_{inst} 108°, peut être préparé par hydrolyse des esters précédents, **1** *a* et **1** *b*.

Des composés cycliques à double liaison activée méritaient aussi d'être utilisés comme réactifs. Notre choix s'est porté d'abord sur l'anhydride maléique, la benzoquinone et la naphtoquinone-1.4.

La réaction de l'anhydride maléique avec l'acide chloro-2 éthanesulfinique est réalisable en milieu eau-dioxanne et elle aboutit au produit d'addition hydrolysé : l'acide (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 succinique, **3** ($C_6H_9ClO_6S$), F_{inst} 188° (eau).

Avec la benzoquinone-1.4, la réaction n'a lieu cependant que sur une seule des doubles liaisons activées pour aboutir à la (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 hydroquinone-1.4, avec de mauvais rendements, **5** ($C_8H_9ClO_4S$), F_{inst} 130° (acétate d'éthyle).

Quant à la naphtoquinone-1.4, par une réaction du même type, on obtient la (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 naphtohydroquinone-1.4, **6** ($C_{12}H_{11}ClO_4S$), F_{inst} 180° (benzène-cyclohexane).

Les β-chloro-éthylsulfones, obtenues comme on l'a indiqué précédemment, sont des matières premières pour préparer de nouvelles vinylsulfones par simple déchlorhydratation en présence d'un accepteur de HCl, tel que la triéthylamine en quantités stœchiométriques, dans le dichloro-1.2 éthane ou l'acétate d'éthyle comme solvant.

On obtient ainsi, respectivement, les composés éthyléniques suivants : (vinylsulfonyl)-2 éthanesulfonates de méthyle, **2** *a* ($C_5H_{10}O_5S_2$), F_{inst} 74° (acétate d'éthyle) et de phényle, **2** *b* ($C_{10}H_{12}O_5S_2$), F_{inst} 70° (acétate d'éthyle); (vinylsulfonyl)-2 éthanesulfonamide, **2** *c* ($C_4H_9NO_4S_2$), F_{inst} 112° (acétate d'éthyle); bis-(vinylsulfonyl)-1.2 éthane, **2** *d* ($C_6H_{10}O_4S_2$), F_{inst} 122° (acétate d'éthyle), acide vinylsulfonyl-2 succinique, **2** ($C_6H_8O_6S$), F_{inst} 194° (acétate d'éthyle). D'autre part, l'acide vinylsulfonyl-2 éthanesulfonique ($C_4H_8O_5S_2$), F_{inst} 65°, peut être obtenu par déchlorhydratation, puis hydrolyse de l'ester méthylique, **1** *a*.

Avec la (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 naphtohydroquinone-1.4, le composé vinylique attendu, le vinylsulfonyl-2 dihydroxy-1.4 naphtalène, **7** ($C_{12}H_{10}O_4S$), F_{inst} 138° (benzène), n'a pu être obtenu que si l'on opère en atmosphère non oxydante (azote).

En effet, à l'air, sans précautions spéciales, on aboutit au sel de triéthylamine (TEA) de la chloro-3 hydroxy-2 naphtoquinone-1.4, **10** ($C_{16}H_{20}ClNO_3$), F_{inst} 134° (acétate d'éthyle). La chloro-3 hydroxy-2 naphtoquinone-1.4 est, en effet, suffisamment acide ($pK_a = 3{,}4$ à 20°) pour donner un sel stable avec la TEA. La formation inattendue de ce produit peut être expliquée, en tenant compte que la chloro-3 hydroxy-2 naphtoquinone-1.4 s'obtient par action de HCl sur l'époxy-2.3 naphtoquinone-1.4, composé préparé autrefois par action de H_2O_2 + NaOH sur la naphtoquinone-1.4 [2] et, ainsi que nous l'avons vérifié, par action de peroxyde d'hydrogène et de la triéthylamine sur la naphtoquinone-1.4.

Nous avons établi que le (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 dihydroxy-1.4 naphtalène, comme le composé le plus simple, le naphtalène diol-1.4, est un corps autoxydable à l'air en milieu basique de TEA pour fournir de l'eau oxygénée, facile à éliminer par lavage à l'eau, et la quinone correspondante, soit la (chloro-2 éthylsulfonyl)-2 naphtoquinone-1.4, **8** ($C_{12}H_9ClO_4S$), F_{inst} 121° (benzène). D'ailleurs, ce produit s'obtient facilement par oxydation chromique acétique du dérivé naphtalénique chloroéthylsulfonylé précédent, **6**.

Cependant, la quinone, **8** est rapidement époxydée par l'eau oxygénée, en présence de TEA, soit que H_2O_2, formée par autoxydation du naphtalène diol-1.4 chloroéthylsulfoné, **6**, est laissée dans le milieu, soit qu'elle est introduite spécialement dans le milieu TEA. L'époxyde instable, **9** donne la chloro-3 hydroxy-2 naphtoquinone-1.4 ou plutôt son sel de TEA, **10**, par réaction de HCl, libéré, en même temps que l'éthylène et le dioxyde de soufre, lors de la décomposition du groupement chloroéthylsulfonylé de l'époxyde.

L'influence primordiale de la basicité conférée au milieu par la TEA est mise en évidence lorsqu'on remplace cette base par la pyridine, en vue d'effectuer la déchlorhydratation du (chloro - 2 éthylsulfonyl) - 2 dihydroxy-1.4 naphtalène. En effet, à froid, on obtient uniquement le chlorure de (dihydroxy-1.4 naphtyl-2 sulfonyl)-2 éthylpyridinium ($C_{17}H_{16}ClNO_4S$), F_{inst} 226° (eau-alcool 10/90).

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) H. Distler (B. A. S. F.), Brevet français, n° 1.363.046, 1963.

(2) J. Zincke, *Chem. Ber.*, 25, 1892, p. 3599.

Laboratoire de Chimie industrielle du Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation des groupements méthyle de la molécule d'hexaméthylphosphotriamide (HMPT)*. Note (*) de MM. **Jean-Yves Gal** et **Théophile Yvernault**, présentée par M. Henri Normant.

Une étude générale de l'oxydation ménagée de la molécule de HMPT permet d'envisager la réaction élémentaire :

$$O=\overset{|}{\underset{|}{P}}-\overset{|}{N}-CH_3 \rightleftarrows \left(O=\overset{|}{\underset{|}{P}}-\overset{|}{N}-CH_2\cdot\right)+H^+.$$

L'évolution du radical intermédiaire formé dépend des conditions expérimentales.

Si on se reporte aux travaux de J. E. Hofman et coll. ([1]) qui ont étudié les échanges isotopiques entre le toluène marqué au tritium sur le groupement méthyle, et divers solvants, et qui trouvent pour un taux d'échange de 10 % un temps de réaction par exemple de 6 mn pour le diméthylsulfoxyde et de 14 000 mn pour HMPT, ce dernier apparaît comme le plus aprotique des solvants hydrogénés usuels, en milieu neutre.

Cependant la réactivité des groupements méthyle a été bien mise en évidence par les travaux effectués dans le laboratoire de H. Normant, lors de l'étude des solutions de métaux alcalins dans HMPT. Sous l'action des bases fortes ou des métaux alcalins, le HMPT est susceptible de céder de l'hydrogène.

— La réduction des cétones α-éthyléniques par les métaux alcalins dissous, conduit aux mêmes résultats dans HMPT que dans l'ammoniac liquide ([2]).

— Il est possible de réaliser l'échange deutérium ⇄ hydrogène et on obtient du HMPT deutérié, lui-même susceptible de se comporter comme une source de deutérium ([3]).

— Enfin l'action des métaux alcalins en milieu HMPT sur les hydrocarbures aromatiques à chaîne aliphatique met en évidence, outre les échanges isotopiques, des réactions de réduction, ainsi que des réactions de méthylation en α de la chaîne et des condensations variées [([3]), ([4])].

La réactivité des groupements méthyle de la molécule de HMPT a aussi été signalée en milieu oxydant par P. H. Terry et A. B. Borkovec ([5]). Ayant étudié l'oxydation ménagée du HMPT par une solution aqueuse de permanganate de potassium à 50°C, ces auteurs ont proposé l'ensemble des réactions (*fig.* 1).

Seuls les composés (III), (IV) et (V) ont pu être identifiés par chromatographie en phase gazeuse.

Dans la présente Note, nous exposons certains résultats que nous avons obtenus en oxydant HMPT et nous montrerons qu'en une certaine mesure,

ils permettent d'expliquer les réactions de réduction qui avaient été observées dans les solutions de métaux alcalins.

Nous avons déjà indiqué qu'en présence d'oxygène le HMPT était facilement peroxydable à la lumière [([6]), ([7])].

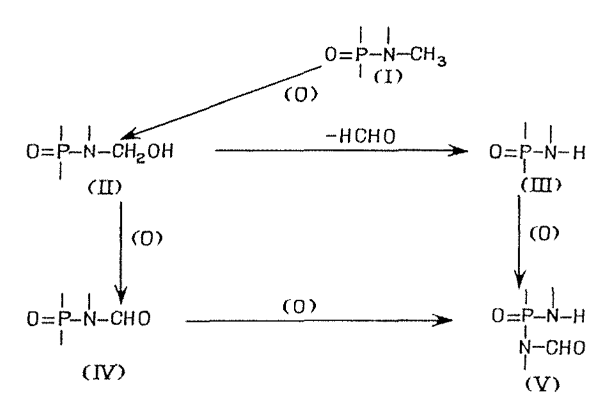


Fig. 1

Nous pouvons résumer par un schéma d'ensemble (*fig.* 2), les réactions de caractérisation qui nous ont conduits à proposer une formule du peroxyde formé en accord avec les travaux de P. H. Terry et coll. ([8]).

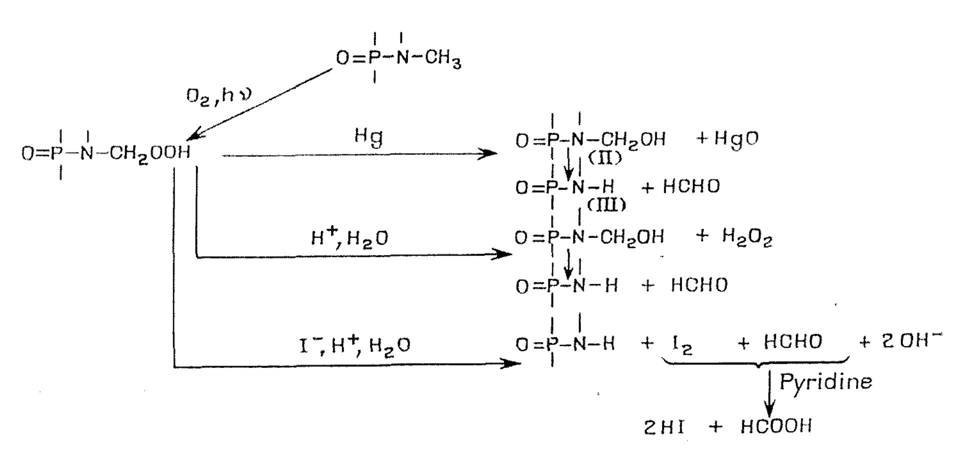


Fig. 2

Il est intéressant de considérer le comportement à 200°C des solutions dans HMPT de son peroxyde. Outre un dégagement de formaldéhyde et de pentaméthylphosphotriamide (III) nous avons mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse (sur colonne « SE 30 » à 150°C en utilisant un chromatographe à détection par ionisation de flamme) un composé (VI) dont le temps de rétention est dans un rapport de 1,65

avec celui du HMPT. Ce composé disparaît des solutions de peroxyde chauffées à 200°C et conservées quelques heures sans protection de l'humidité.

Nous pensons pouvoir interpréter ces résultats par le schéma suivant :

$$O{=}P{-}N{-}CH_2OOH + H_3C{-}N{-}P{=}O \rightarrow O{=}P{-}N{-}CH_2{-}N{-}P{=}O + HCHO + H_2O$$

(VI)

$$\downarrow H_2O$$

$$O{=}P{-}N{-}CH_2OH + O{=}P{-}N{-}CH_3$$

$$\downarrow$$

$$O{=}P{-}N{-}H + HCHO$$

Ainsi le HMPT serait susceptible d'être oxydé par son peroxyde et la réaction serait accompagnée d'une déméthylation.

Nous avons aussi étudié l'oxydation du HMPT par l'iode, par les ions superoxyde et par oxydation anodique à l'électrode de platine.

Dans tous les cas les mélanges réactionnels renferment du formaldéhyde, du pentaméthylphosphotriamide ainsi que du composé instable (VI).

Le fait que l'oxydation par l'iode soit favorisée par la présence de peroxyde de HMPT [8] nous a conduits à envisager pour cette réaction un processus radicalaire, que nous avons étendu à l'explication probable de la réaction d'oxydation anodique soit, en présence de l'eau résiduelle du solvant :

$$O{=}P{-}N{-}CH_3 - e \rightarrow O{=}P{-}N{-}CH_2\cdot + H^+$$

puis, ou bien :

$$2\ O{=}P{-}N{-}CH_2\cdot + H_2O \rightarrow O{=}P{-}N{-}CH_3 + O{=}P{-}N{-}H + HCHO$$

ou bien :

$$2\ O{=}P{-}N{-}CH_2\cdot + H_2O \rightarrow O{=}P{-}N{-}CH_2{-}N{-}P{=}O + CH_3OH \quad \text{(non isolé)}$$

$$\downarrow H_2O$$

$$2\ O{=}P{-}N{-}H + HCHO$$

Nous pensons qu'il était intéressant de présenter ces premiers résultats qui nécessitent encore la caractérisation du radical intermédiaire $O{=}\overset{|}{\underset{|}{P}}{-}\overset{|}{N}{-}CH_2$. proposé, car ils permettent d'envisager dans HMPT l'existence de réactions radicalaires faisant intervenir le solvant lui-même, ce qui est en bon accord avec les travaux déjà réalisés dans le laboratoire de H. Normant.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) J. F. Hofman et A. Schriesheim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2524.

(2) P. Angibeaud, M. Larchevêque, H. Normant et B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 595.

(3) H. Normant, Mlle T. Cuvigny et G. Martin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1968, p. 124.

(4) H. Normant, Mlle T. Cuvigny et G. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1605.

(5) P. H. Terry et A. B. Borkovec, *J. Med. Chem.*, 11, (5), 1968, p. 958.

(6) J.-Y. Gal et T. Yvernault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 739.

(7) J.-Y. Gal, *Thèse*, Limoges, 1972.

(8) Mlle O. Perrier, *Thèse 3e cycle*, Poitiers, 1972.

Laboratoire de Chimie générale et analytique,
U. E. R. Sciences,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges,*
Haute-Vienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et action sur l'O-N acétal de cétène, d'alcools α-alléniques α'-éthyléniques. Réactivité comparée des doubles liaisons.* Note (*) de MM. **Michel Huché** et **Pierre Cresson**, présentée par M. Henri Normant.

Ces alcools conduisent à des aminocétals de cétène, non isolés, dans lesquels la sigmatropie [3-3] peut affecter, soit la double liaison oléfinique, soit celle du système allénique, en donnant respectivement des amides possédant un enchaînement ène-allène ou triène conjugué.

Cette différence de réactivité des deux liaisons multiples est étudiée, sous l'aspect énergétique et stéréochimique, en fonction des substituants.

L'étude stéréochimique de la transposition de Cope Claisen, appliquée à certains dérivés d'alcools α, α'-bi-insaturés, diénols et énynols en particulier ([1]), avait montré la dépendance étroite des doubles liaisons intéressées et de leurs substituants. Dans les réarrangements des éthers vinyliques, acétals ou O—N acétals de cétène, la sigmatropie [3-3] intéressant une double liaison bénéficie d'une énergie d'activation très inférieure à celle qui met en jeu une liaison triple. La géométrie peu favorable de l'état de transition en est partiellement responsable. Le système allénique ne présente pas cet inconvénient et conduit en outre à une conjugaison dans le produit transposé, donc à un gain d'énergie.

I $(R_1)(R_2)C{=}C{=}CH{-}CHOH{-}CH{=}C(R_3)(R_4)$ + $H_2C{=}C(OEt){-}N(CH_3)_2$ $\xrightarrow{-EtOH}$ [II] (1)

III $(R_1)(R_2)C{=}C{=}CH{-}CH{=}CH{-}C(R_3)(R_4){-}CH_2{-}C(=O){-}N(CH_3)_2$

IV $(R_1)(R_2)C{=}C(CH{=}CH{-}CH{=}C(R_3)(R_4)){-}CH_2{-}C(=O){-}N(CH_3)_2$

A la suite des résultats récents ([2]) obtenus dans l'action des alcools α-alléniques sur l'O-N acétal de cétène, nous avons opposé à ce même réactif les alcools I suivant (1) [([2]), ([3])]. Les aminocétals II, non isolés, peuvent conduire, soit à III soit à IV, suivant que le réarrangement affecte respectivement la double liaison en α' ou celle en α.

A substitution égale, la double liaison du système allénique semble moins réactive que la liaison en α', quoique les pourcentages d'amides III

et IV doivent correspondre à des énergies d'activation tout à fait comparables (4), malgré la conjugaison supplémentaire apportée par le réarrangement du système allénique. Nous avons déjà signalé (2) la possibilité d'interactions secondaires, au moment du recouvrement des orbitales dans l'état de transition.

L'influence des méthyles portés par le carbone allénique en γ est tout à fait remarquable. La participation du système allénique devient très faible et fait passer la proportion d'amide ène allénique de 61 à 87 %. Avec un groupe éthyle remplaçant l'un des deux méthyles précédents, l'influence de la substitution est suffisante pour annuler pratiquement la participation des carbones alléniques.

D'une façon parallèle, les deux méthyles, portés cette fois par le carbone éthylénique en β', diminuent fortement la réactivité de la liaison double isolée. Nous avions déjà observé (1) avec les éthers vinyliques de diénols, l'influence très forte d'un méthyle en *cis* sur la double liaison, due vraisemblablement à un état de transition chaise très aplatie.

Dans les conditions standard employées, très douces, l'addition de l'O-N acétal à l'alcool se faisant à — 10°, les rendements en produit transformé sont de l'ordre de 20 à 40 %, sans tenir compte de l'alcool I récupéré, qui n'a pas réagi.

Nous donnons ci-dessous quelques constantes relatives aux alcools I et amides III et IV obtenus, avec leurs pourcentages.

TABLEAU

				Alcools I		Amides III + IV		III		IV	
R_1	R_2	R_3	R_4	([a])	n_D^{23}	([a])	n_D^{22}	(%)	([b])	(%)	([b])
H	H	H	H	$52/_{12}$	1,4888	$100/_{0,01}$	1,5288	61	212	39	258
CH_3	H	H	H	$75/_{15}$	1,4888	$105/_{0,001}$	1,5340	68	217	32	263
CH_3	CH_3	H	H	$75/_{17}$	1,4878	$100/_{0,01}$	1,5306	87	218	13	272
C_2H_5	CH_3	H	H	$90/_{22}$	1,4858	$107/_{0,04}$	1,5230	100	221	–	–
H	H	CH_3	H	$80/_{20}$	1,4918	$99/_{0,001}$	1,5328	58	222	42	272
H	H	CH_3	CH_3	$89/_{25}$	1,4932	$106/_{0,001}$	1,5406	13	–	87	272

([a]) É (°C/mm Hg); ([b]) λ_{max} (EtOH) (mμ).

Les composés I ont été obtenus par réduction à l'hydrure double (5) des substrats acétyléniques correspondants résultant de l'action d'un alcool α-acétylénique commercial, pyrannylé, sur un carbonylé éthylénique.

L'alcool ($R_1 = R_2 = R_4 = H$, $R_3 = CH_3$) possède, bien entendu, la double liaison en α', *trans*.

Les pourcentages de III et IV ont été établis par analyse des spectres de RMN à la précision de la méthode. La différence de déplacement

chimique des protons du méthylène de IV (adjacent à deux carbones sp_2) et du (ou des) méthylène (s) de III est de l'ordre de $0{,}8.10^{-6}$.

Les protons du méthylène de III ($R_4 = H$, $R_3 = CH_3$) ne sont pas équivalents et présentent un spectre caractéristique.

Les doubles liaisons en γ de III et IV sont exclusivement *trans*, résultat normal étant donné la très haute stéréosélectivité du réarrangement de Claisen observée lorsque le groupe éther d'énol porte un substituant (éthoxyle ou diméthylamino) en α de l'oxygène ([1]).

La conjugaison apportée par la double liaison dans les amides III abaisse la fréquence de la vibration ν(C=C=C) de 1960 (alcools I) à 1940 cm^{-1} [sauf pour $R_1 = C_2H_5$, $R_2 = CH_3$, ν(C=C=C=) passant de 1970 à 1950 cm^{-1}].

Pour les amides IV, trièniques, nous ne donnons que le λ_{max} correspondant à l'absorption centrale, la plus forte, le spectre ultraviolet présentant en outre deux maximums encadrant la bande principale.

Le cas d'un alcool I possédant un noyau aromatique à la place de la double liaison en α' a déjà été étudié ([2]).

(*) Séance du 17 juillet 1972.

([1]) P. Cresson, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1382 (et réf. citées).
([2]) P. Cresson et M. Huché, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2108.
([3]) D. Félix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick et A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, p. 1030.
([4]) H. M. Frey et R. Walsh, *Chem. Rev.*, 1969, p. 103.
([5]) J. S. Cowie, P. Landor et S. R. Landor, *Chem. Comm.*, 1969, p. 541.

École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Détermination des structures de cyclohexènes et cyclohexadiènes siliciés et germaniés par aromatisation.* Note (*)

de MM. **Pierre Mazerolles, André Laporterie** et **Jacques Dubac**, présentée par M. Henri Normant.

La structure des produits d'addition issus de l'isoprène et de composés diénophiles organométalliques tels que $Cl_3MCH{=}CH_2$ et $Cl_3MC{\equiv}CH$ (M = Si, Ge) est établie par spectrométrie de RMN après aromatisation. Cette réaction est observée pour les germylcyclohexadiènes en présence d'organomagnésiens.

Dans le cadre de la réaction de Diels-Alder en série organométallique [(1) à (3)] nous avons déjà envisagé la réactivité de composés diénophiles du type $X_3MCH{=}CH_2$ (I) et $X_3MC{\equiv}CH$ (II) (M = Si, Ge; X = Cl, Br, I) vis-à-vis des diènes usuels, et obtenu des cyclohexènes, cyclohexadiènes, norbornènes et norbornadiènes organométalliques (1). L'analyse structurale de ces composés a pu être réalisée par spectrométrie sauf dans le cas des produits d'addition issus de l'isoprène. Nous proposons pour ces dérivés une méthode d'identification par aromatisation des divers isomères cyclohexéniques et cyclohexadiéniques.

L'isoprène réagit sur les diénophiles organométalliques (I) tels que le vinyltrichlorosilane et le vinyltrichlorogermane, pour conduire aux trichlorosilyl (et germyl)-4 (et -5) méthyl-1 cyclohexènes qui peuvent être méthylés :

$$Cl_3MCH{=}CH_2 \xrightarrow[150°, 16h]{\text{isoprène}} \text{(III)} \; -MCl_3 \xrightarrow{CH_3MgI} \text{(IV)} \; -M(CH_3)_3$$

(III *a*), M = Si, Rdt 85 %; (III *b*), M = Ge, Rdt 90 %; (IV *a*), M = Si, $\acute{E}_{25}$ 83-85°; Analyse : $C_{10}H_{20}Si$, calculé %, C 71,34; H 11,97; trouvé %, C 70,76; H 11,84; (IV *b*), M = Ge, $\acute{E}_{20}$ 81-83°; Analyse : $C_{10}H_{20}Ge$, calculé %, C 56,42; H 9,47; trouvé %, C 56,63; H 9,56.

Pour les isomères du type (IV), la détermination des structures a été possible après aromatisation de ces dérivés par le soufre à 200° :

$$\text{(IV)} \; -M(CH_3)_3 \xrightarrow[(-H_2S)]{S} \text{(V)} \; M(CH_3)_3 + \text{(VI)} \; M(CH_3)_3$$

Le mélange des méta et para-silyl (et germyl)- toluènes obtenus a été analysé en RMN : Pour les protons $M{-}CH_3$ (δ_{moyen} $Si{-}CH_3 = 0{,}23.10^{-6}$; δ_{moyen} $Ge{-}CH_3 = 0{,}33.10^{-6}$) le spectre de RMN présente après étalement deux singulets correspondant aux isomères para (V) et méta (VI)

présents respectivement à 60 et 40 %. Cette proportion est la même pour les composés silicié et germanié. L'attribution des signaux à chacun de ces isomères est réalisée à l'aide des spectres de RMN des composés (V) et (VI) préparés purs à partir des para et méta-bromures de tolylmagnésium et des chlorures $(CH_3)_3SiCl$ et $(CH_3)_3GeCl$.

L'isoprène réagit de même sur les diénophiles du type (II). L'éthynyltrichlorogermane donne le trichlorogermyl-4 (et -5) méthyl-1 cyclohexadiène-1,4 (Rdt 70 %) [1], qui est méthylé en solution éthérée à 0° :

$Cl_3GeC{\equiv}CH$ + isoprène → (150°, 4 h) → (VII) [$GeCl_3$] → (CH_3MgI) → (VIII) [$Ge(CH_3)_3$]

(VIII), $É_{33}$ 107°; Analyse : $C_{10}H_{18}Ge$, calculé %, C 56,97; H 8,60; trouvé %, C 57,49; H 8,71.

L'étude structurale a été effectuée après aromatisation et identification par RMN des composés para (V) et méta (VI). Elle montre la présence en pourcentage équivalent des deux isomères cyclohexadiéniques (VIII) issus de la réaction de Diels-Alder.

La réaction d'aromatisation du germylcyclohexadiène (VIII), plus facile que celle des cyclohexènes (IV), est effectuée comme en série carbonée par le butyllithium [4] ou par le soufre dès 140°. Nous l'avons également observée lors de la méthylation de ces dérivés par l'iodure de méthylmagnésium au reflux de l'éther. Cette réaction d'aromatisation par les organomagnésiens (CH_3MgI, C_2H_5MgBr) dans l'éther ou le THF, qui ne semble pas décrite dans la littérature [5], a été mise en évidence pour d'autres germylcyclohexadiènes :

(IX) [$GeCl_3$] → 1) CH_3MgI 2) H_2O → (X) [$Ge(CH_3)_3$] + (XI) [$Ge(CH_3)_3$]

(XII) [$GeCl_3$] → 1) CH_3MgI 2) H_2O → (XIII) [$Ge(CH_3)_3$] + (XIV) [$Ge(CH_3)_3$]

(XI), $É_{33}$ 92°; n_D^{20} 1,4919; d_4^{20} 1,1033; Analyse : $C_9H_{16}Ge$, calculé %, C 54,92; H 8,19; trouvé %, C 54,99; H 8,19. (XIV), $É_{13}$ 97°; n_D^{20} 1,4982; d_4^{20} 1,0725; Analyse : $C_{11}H_{20}Ge$, calculé %, C 58,75; H 8,96; trouvé %, C 58,91; H 8,95.

L'importance de cette réaction secondaire croît avec le degré de substitution du cyclohexadiène [(IX) < (VII) < (XII)] et atteint 30 % pour le dérivé (XII) après 24 h de reflux de la solution magnésienne. Comme

TABLEAU

Données de RMN en unités δ.10⁻⁶ par rapport au tétraméthylsilane

Composé	δM-CH_3	δC-CH_3	δH_2	δH_4, δH_5	δH_3, δH_6
IV *a*	—0,03	1,60	5,40	0,5 à 2,1	
IV *b*	0,06	1,60	5,35	0,8 à 2,1	
VIII	0,17	1,65	5,37	5,80	2,60
XI	0,17	–	5,80	5,62	2,67
XIV	0,15	1,53	–	5,75	2,60

dans le cas du butyllithium [4], cette aromatisation fait probablement intervenir un intermédiaire du type carbanion. L'influence favorable de l'atome de germanium est à noter dans ce processus, l'aromatisation des silylcyclohexadiènes s'avérant plus difficile.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) J. Dubac, P. Mazerolles, A. Laporterie et P. Lix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 125.

(2) A. Laporterie, M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Dubac, Journées de Chimie organique d'Orsay, 21-24 septembre 1971.

(3) A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Lesbre, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4653.

(4) R. B. Bates, D. W. Gosselink et J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 199.

(5) V. R. Skvarchenko et R. Ya. Levina, *Probl. Org. Khim.*, 1970, p. 103.

Laboratoire des Organométalliques,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse,*
Haute-Garonne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence par résonance paramagnétique électronique d'un spectre de transition $\Delta M_s = \pm 2$ dans quelques nitramines irradiées à 77 K.* Note (*) de MM. **Charles Darnez**, **Jean Cherville** et **Pierre Delhaes**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On observe pour la première fois sur quelques nitramines irradiées à 77 K, un spectre à $g \simeq 4$, attribué à des paires de radicaux NO_2, dont l'intensité augmente avec la dose délivrée. La formation et la stabilité de ces espèces sont probablement favorisées par la possibilité de liaisons hydrogène qui dans l'hexogène et l'octogène rendent compte, au moins en partie, de la cohésion cristalline.

Introduction. — On définit généralement (¹) une paire radicalaire comme un couple de deux radicaux libres séparés l'un de l'autre par une distance nettement inférieure à celles des autres plus proches voisins. Dans l'approximation d'un échange rapide entre les électrons célibataires et en négligeant les termes anisotropes du tenseur d'interaction hyperfine, ce système est décrit (²) par un hamiltonien de spin du type

$$\mathcal{H} = g\beta H.S + S_1 \Lambda S_2 + A(I_1.S_1 + I_2.S_2),$$

où H représente le champ magnétique appliqué; $S = S_1 + S_2$ le moment résultant du spin électronique; I_1 et I_2 les moments nucléaires de spin des noyaux portant les électrons célibataires; β, Λ et A les tenseurs rendant compte des différentes interactions usuelles (¹).

La résolution de cette équation montre que le spectre de résonance paramagnétique électronique observé doit comprendre deux éléments : l'un à champ normal ($g \sim 2$) correspondant à la transition permise $\Delta M_s = \pm 1$ rend compte des interactions hyperfines et dipolaires; l'autre, d'intensité très inférieure au précédent, à champ moitié ($g \simeq 4$), ne rend compte que des termes d'interaction hyperfine.

Dans son travail sur la photolyse du peroxyde d'azote N_2O_4 à 77 K, Schaafsma (³) signale la présence à $g = 2$ de raies dues à une paire radicalaire de NO_2 s'étendant sur 9,1 Å environ, mais n'observe pas la transition interdite correspondant à $g \sim 4$. Nous avons cherché à déterminer si de telles paires pouvaient se former dans quelques nitramines secondaires irradiées à 77 K dont les spectres RPE sont au moins partiellement dus à NO_2.

PARTIE EXPÉRIMENTALE ET ANALYSE DES SPECTRES. — Les composés suivants : diméthyl-nitramines (DMNA), 1.3.5-hexahydro-S-triazine (hexogène, RDX), 1.3.5.7-octahydro-S-triazine (octogène HMX), N,N'-dinitropipérazine (DNP), N-méthyl N-picryl-nitramine (tétryl), nitroguanidine (NG) et diméthyl-dinitro-oxamide (DMNO) ont été irradiés en phase polycristalline au moyen d'un accélérateur linéaire d'électrons dont le faisceau de sortie est converti en photons X d'une énergie de 5 MeV environ grâce à une cible en tungstène. Le débit de dose, voisin de 10^7 rad H^{-1}, a été déterminé au moyen de dosimètres thermoluminescents. Les spectres RPE

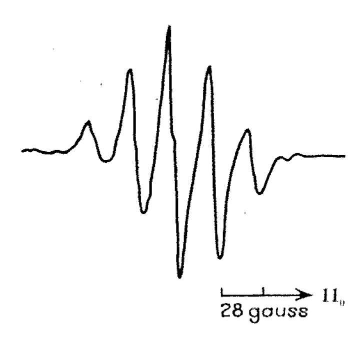


Fig. 1. — Spectre RPE à $g \simeq 4$ observé à 77 K après irradiation de l'hexogène, de l'octogène, de la N, N'-dinitropipérazine et du diméthyl-dinitro-oxamide.

ont été enregistrés à 77 K sur spectromètre « Varian » fonctionnant en bande X à faible puissance ($\simeq 1$ mW) et sous les conditions de résonance usuelles ($H_1 \perp H$).

Dans le domaine de dose étudié, entre 20 et 70 Mrd, on obtient à champ moitié vers 1650 Gs le spectre de la figure 1 avec les composés suivants : hexogène, octogène, dinitropipérazine et diméthyl-dinitro-oxamide.

Ce spectre a l'allure d'un quintet dont les éléments sont approximativement dans les rapports d'intensité 1/2/3/2/1/, situation qui est celle où l'électron célibataire est en interaction avec deux noyaux équivalents de spin 1. L'écartement mesuré entre les raies est d'environ 28 Gs, c'est-à-dire la moitié du couplage isotrope hyperfin dû à l'azote dans NO_2 isolé ([4]) en phase condensée. Par ailleurs, l'hypothèse d'un rapport d'intensité voisin de 1/3/4/3/1/ qu'impliquerait une paire constituée par un radical azoté et par un radical méthylénique $-CH_2$ est à rejeter en raison de l'importance trop élevée des couplages et parce que le dérivé hexadeutérié de l'hexogène présente le même spectre.

L'intensité des spectres à $g \simeq 4$ augmente avec la dose absorbée; ceci a été vérifié pour la dinitropipérazine et la diméthyl-dinitro-oxamide (*fig.* 2) mais elle reste environ 10^3 fois plus petite que celle du spectre correspondant à $g \simeq 2$.

On constate, en outre, que les spectres à $g = 4$ qui semblent stables à 77 K diminuent en intensité lorsque l'on élève progressivement la température des échantillons (durée de traitement thermique à chaque température : 20 mn). Cette évolution est illustrée par la figure 3. Les spectres à $g = 4$ disparaissent totalement et de façon irréversible bien avant la température ambiante.

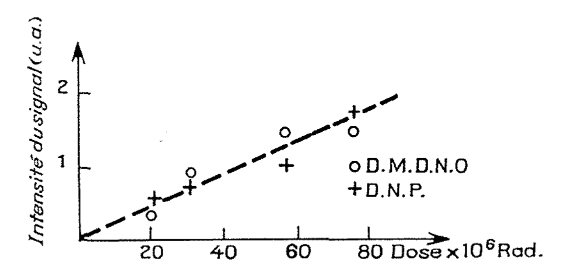


Fig. 2. — Évolution de l'intensité du signal à $g \simeq 4$ avec la dose absorbée.

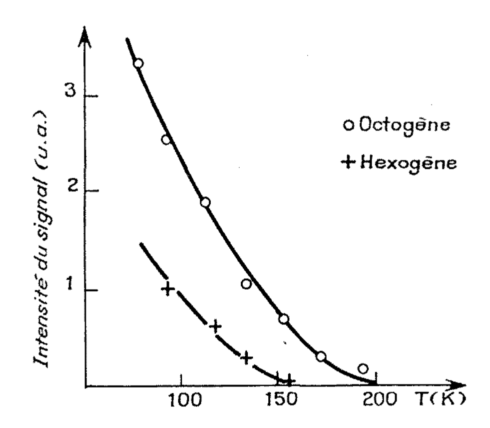


Fig. 3. — Courbes de décroissance du signal à $g \sim 4$ en fonction de la température.

Analyse des résultats. — En ce qui concerne les quatre substances présentant après irradiation le spectre de la figure 1, le spectre correspondant à champ normal n'a pu être isolé de celui des radicaux individuels. Il est probable que ceci est dû aux effets d'élargissement dipolaire des composantes principales. Il se peut également que les paires soient caractérisées par des distances assez différentes entre leurs éléments constituants. Avec l'octogène, néanmoins, on observe des raies latérales de part et d'autre du spectre à $g = 2$. Ce fait est confirmé par l'étude, actuellement en cours, de monocristaux d'hexogène et d'octogène où les quintets élémentaires de la transition $\Delta M = \pm 1$ sont nettement visibles.

D'après la figure 3, il apparaît que la stabilité des paires soit plus élevée dans l'octogène que dans l'hexogène. Il semble que celle-ci soit liée à la

cohésion du cristal et puisse s'expliquer par des interactions de Van der Waals entre les oxygènes des groupements NO_2 et les hydrogènes des groupements méthyléniques appartenant à une molécule voisine ([5]).

Dans le cas de la diméthyl-nitramine, on obtient la saturation en NO_2 pour une dose d'irradiation de quelques mégarads et la concentration limite ne dépasse pas 10^{19} centres.g^{-1} ([6]). Dans ces conditions, il semble logique que l'on n'observe pas de spectre à $g \simeq 4$. Pour les deux autres composés, tétryl et nitroguanidine, la formation de paires du même type apparaît très improbable; en effet, les rendements radiochimiques mesurés sont nettement inférieurs à ceux des autres nitramines et, de plus, le peroxyde d'azote n'est pas majoritaire parmi les espèces radicalaires formées à 77 K.

En conclusion, on remarque que, sur la série de nitramines étudiées, l'observation d'un spectre de paire radicalaire à $g = 4$ est liée à un rendement radiochimique élevé; cette propriété semble caractéristique des dérivés polyfonctionnels renfermant au moins deux groupements nitramines $N-NO_2$ différents.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) B. G. Ershov dans *Actions chimiques et biologiques des radiations*, XIVe série, Masson, Paris, 1970, p. 217.
(2) M. Iwasaki et K. Toriyama, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 4693.
(3) T. J. Schaafsma et J. Kommandeur, *Mol. Phys.*, 14, 1968, p. 525.
(4) P. W. Atkins et M. C. R. Symons, *The Structure of Inorganic Radical*, Elsevier, 1967, p. 129.
(5) A. Filhol, *Thèse*, Bordeaux, 1971.
(6) C. Darnez (à paraître).

C. E. A., Centre d'Études scientifiques, et techniques d'Aquitaine,
B. P. n° 2,
33114 *Le Barp,*
Gironde
et
Centre de Recherches Paul Pascal,
C. N. R. S.,
Domaine Universitaire,
33400 *Talence,*
Gironde.

PHOTOCHIMIE. — *Étude en spectroscopie par éclairs de l'iode gazeux dans le cas d'une excitation non dissociative.* Note (*) de MM. **Jean Schultz** et **Jean Faure**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'iode à l'état gazeux a été étudié avec un appareil de spectroscopie par éclairs intenses et brefs. En l'absence de gaz inerte, et à faible pression, on peut mettre en évidence la modification des populations des niveaux vibrationnels de l'état fondamental. Un mécanisme est proposé et les constantes de vitesse ont été mesurées.

La plupart des études de photolyse de l'iode gazeux ont été effectuées en présence d'un gaz inerte comme l'argon [(1) à (7)] de manière à maintenir le système dans un état d'équilibre thermodynamique. Indiquons, par exemple, que la distribution des populations des niveaux vibrationnels v_i de l'état fondamental $^1\Sigma_g^+$, à 323 K, calculée d'après Herzberg (8), est la suivante : v_0, 61,2 %; v_1, 23,7 %; v_2, 9,2 %; v_3, 3,6 %, etc. En l'absence de gaz inerte, la désactivation des molécules d'iode excitées dans leur état $^3\Pi_{0u}^+$, à la suite d'une irradiation dans la bande d'absorption visible, conduit dans un premier temps à une perturbation de la distribution indiquée ci-dessus. Cette perturbation, faible lorsque la source d'excitation est une lampe classique, devient appréciable quand on utilise un tube à éclairs ou un laser, et la forme de la bande d'absorption est alors modifiée.

Nous nous sommes proposés de mettre en évidence la perturbation des états vibrationnels du niveau électronique fondamental $^1\Sigma_g^+$ et de suivre la cinétique de retour à l'état d'équilibre thermodynamique, en utilisant la spectroscopie par éclairs.

A. Conditions expérimentales. — L'appareillage de spectroscopie par éclairs que nous avons construit dissipe une énergie électrique de 1500 J. La durée de l'éclair est de 3,2 μs à mi-hauteur pour un temps de montée de 1 μs. Le dispositif d'excitation est constitué par quatre tubes à éclair de 30 cm de long montés en cascade sur quatre batteries de trois condensateurs de 0,55 μF chargés en parallèle. Un tel montage a l'avantage de diminuer le coefficient de self-induction et la durée de l'éclair. Par ailleurs, l'irradiation dans la cellule est mieux répartie que lorsqu'on utilise un ou deux tubes. Ce dispositif nous a permis d'analyser, sans être gênés par la lumière diffractée, les phénomènes de cinétique décrits plus loin. La cellule, dont le trajet optique est de 30 cm, a une double enveloppe qui permet à la fois de thermostater à ± 0,2°C, et d'utiliser une solution filtre. L'iode est resublimé deux fois et desséché sur de l'anhydride phosphorique.

B. Résultats expérimentaux. — Une solution filtre de bichromate de sodium à 6 %, placée dans la double enveloppe, permet d'éviter la dissociation de l'iode par les éclairs lumineux, les longueurs d'onde de la lumière excitant l'iode étant ainsi supérieures à 500 nm. Sur la figure 1, nous avons reporté le signal observé enregistré à 505 nm. y_i correspond à la transmission initiale. Lorsque la cellule est vide, le signal est

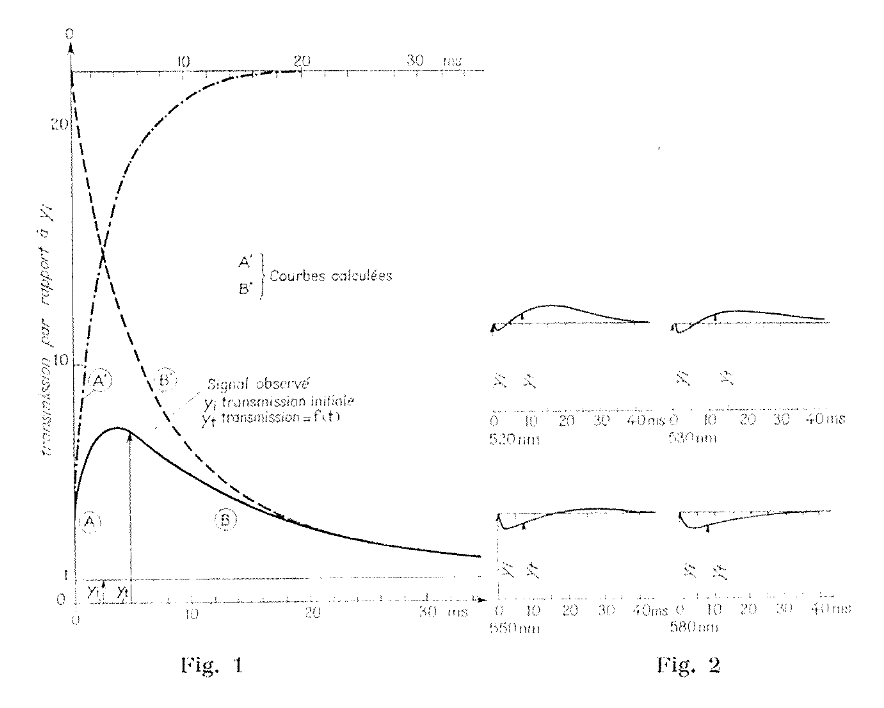


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Courbe de cinétique à $\lambda = 505$ nm. $\theta = 323$ K.

Fig. 2. — Allure des oscillogrammes en fonction de la longueur d'onde.

de 63 y_i. y_t représente la transmission de la cellule après l'éclair qui définit le temps zéro. On constate que pour $t = 0$, après extinction de l'éclair, la transmission a une valeur environ trois fois supérieure à y_i. Il est intéressant de noter qu'elle continue de croître en dehors de toute excitation lumineuse, passe par un maximum et reprend sa valeur d'équilibre y_i. Les études ont été poursuivies en faisant varier la longueur d'onde d'analyse dans le domaine d'absorption de l'iode. On donne, sur la figure 2, l'allure de quelques oscillogrammes parmi les plus caractéristiques. Le signal s'inverse lorsqu'on analyse avec les grandes longueurs d'onde.

C. Interprétation. — Nos résultats s'interprètent en admettant qu'après l'éclair tout se passe comme si les plus bas niveaux vibrationnels étaient dépeuplés au profit des niveaux supérieurs, au sein de l'état fonda-

mental ${}^1\Sigma_g^+$, par l'interprédiaire de l'état électroniquement excité ${}^3\Pi_{0u}^+$. On observe, en effet, une diminution de la bande d'absorption aux courtes longueurs d'onde. Il est possible de tracer un spectre d'absorption, et son évolution au cours du temps d'après l'ensemble des 15 oscillogrammes obtenus tous les 10 nm entre 440 et 580 nm. Les résultats sont reportés sur la figure 3 où l'on peut suivre l'évolution des bandes d'absorption et les comparer à la courbe 5 obtenue avec un spectrophotomètre classique Cary 15 (la structure vibrationnelle des bandes était éliminée pour plus de clarté).

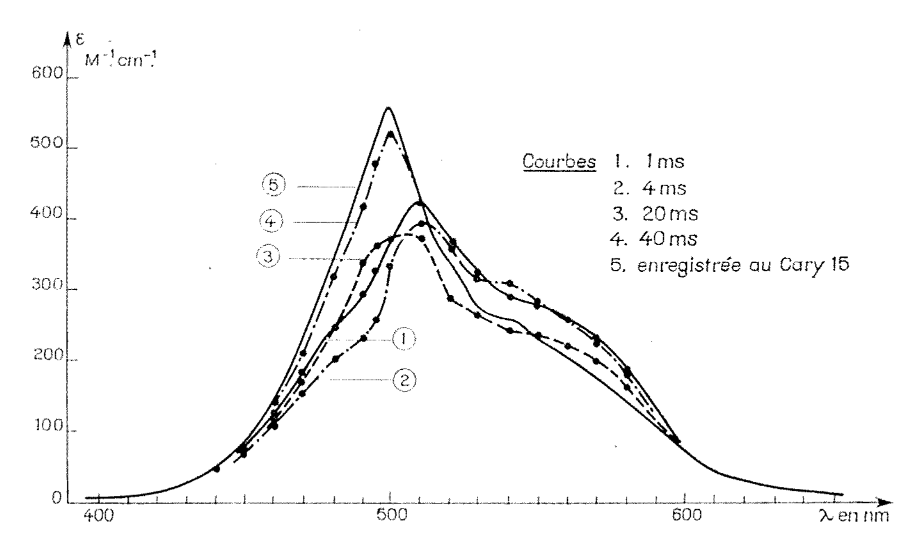


Fig. 3. — Spectres d'absorption de I_2 à différents temps après l'éclair.

En paramétrant le signal de la figure 1 selon les lois simples de la cinétique, nous pouvons proposer une interprétation du phénomène. Tout d'abord, la décroissance du signal est du premier ordre à partir de 20 ms environ (sur la figure 1, on n'a représenté qu'une partie de l'oscillogramme; on a pu vérifier le premier ordre jusqu'à 50 ms). Par extrapolation au temps zéro, on a tracé la courbe B' qui correspondrait au retour à l'état d'équilibre si ce processus était le seul en cause. On peut ensuite déduire, des courbes B' et A, la courbe A' qui serait la montée du signal en l'absence du processus B'. A' se paramètre d'une manière satisfaisante en adoptant une cinétique du premier ordre. La constante mesurée ici est 330 s^{-1}.

On peut maintenant proposer un modèle réactionnel du système étudié si on admet que le signal est dû à la superposition des deux processus A' (bimoléculaire) et B' (monomoléculaire). Appelons I_2^{**} une molécule d'iode qui, après excitation sur l'état ${}^3\Pi_{0u}^+$, se trouve à l'état fondamental ${}^1\Sigma_g^+$ dans un état vibrationnel très élevé. I_2^* représentant un état vibrationnel

plus bas, mais encore excité, et I_2 étant l'iode dans son état d'équilibre, la réaction :

$$(1) \qquad I_2^{**} + I_2 \rightarrow I_2^{*} + I_2^{*}$$

serait en bon accord avec l'interprétation donnée à partir de la courbe A'. On en déduit que la constante de vitesse de la réaction (1) est de $3{,}1.10^6$ $M^{-1}.s^{-1}$. L'échange d'énergie vibrationnelle serait donc un processus relativement efficace.

Le processus B' ne peut correspondre qu'à la réaction $I_2^* \rightarrow I_2$. Nous avons trouvé que sa constante de vitesse ne dépend pas sensiblement de la pression de l'iode, la durée de vie moyenne mesurée est de l'ordre de 20 ms.

Il est intéressant de noter que pour peupler des niveaux vibrationnels dans des proportions analogues à celles obtenues dans nos expériences de photolyse éclair, il faudrait chauffer l'iode à des températures supérieures à plusieurs milliers de degrés (un calcul plus précis n'ayant pas de sens thermodynamique).

On suppose actuellement que certaines réactions « photochimiques » ne font intervenir un état électroniquement excité que parce qu'il permet une redistribution des niveaux vibrationnels de l'état fondamental. On franchirait ainsi, à température ordinaire, des barrières de potentiel très élevées. Nous montrons dans le cas de l'iode comment on peut étudier ces perturbations. Ce travail est poursuivi dans le but de mettre en évidence le phénomène dans les molécules plus complexes. Mais selon les molécules et surtout leur état physique, il faut vraisemblablement adopter des échelles de temps beaucoup plus courtes, inférieures à la nanoseconde, voire à la picoseconde.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) A. B. Callear et J. H. Wilson, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 1358.
(2) A. B. Callear et J. H. Wilson, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 1983.
(3) T. W. Broadbent et A. B. Callear, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1971, p. 3030.
(4) Don L. Bunker et N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5085.
(5) Don L. Bunker et N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5090.
(6) P. A. D. De Maine, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 573.
(7) E. Wasserman, W. E. Falconer et W. A. Yager, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 1971.
(8) G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1965.

Laboratoire de Photochimie générale,
École Supérieure de Chimie
de Mulhouse,
3, rue Alfred-Werner,
68093 Mulhouse-Cedex,
Haut-Rhin.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mesure de l'énergie de défaut d'empilement de cuproaluminiums binaires et ternaires.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Barnoin** et Mlle **Suzanne Offret**, transmise par M. Louis Néel.

On détermine l'énergie de faute d'empilement de cuproaluminiums ternaires à 6 % en poids d'aluminium obtenus par addition de fer, de manganèse ou de nickel, par la méthode des nœuds triples de dislocations dissociées et des rubans doubles de faute d'empilement.

La détermination de l'énergie de défaut d'empilement peut se faire en microscopie électronique, à partir de la mesure de paramètres de dimension de configurations de dislocations particulières. En effet, le

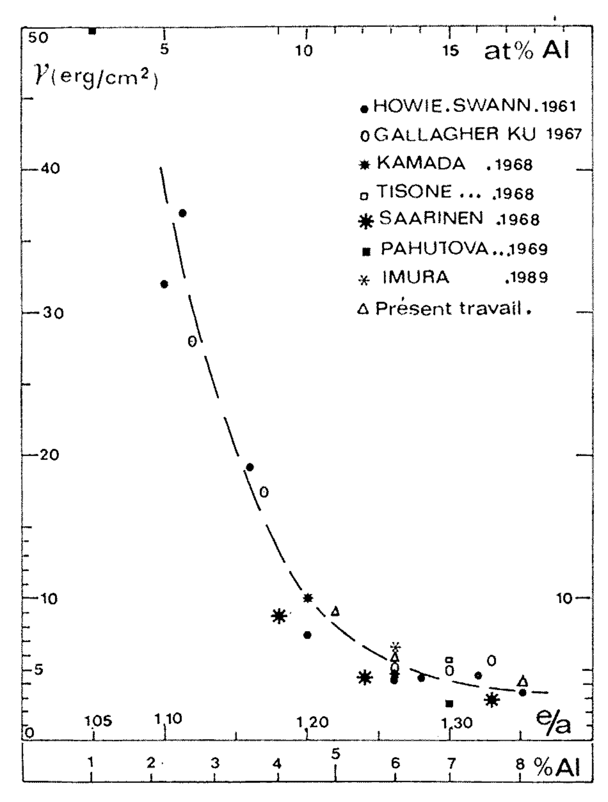


Fig. 1. — Énergie de défaut d'empilement des CuAl binaires.

rayon ω du cercle inscrit dans un nœud triple de dislocations dissociées ou les largeurs d_i et d_e des défauts intrinsèques et extrinsèque d'un ruban double de faute, sont directement reliés à l'énergie de défaut d'empilement. Nous avons utilisé les formules de Brown et Thoëlen ([1]) pour les nœuds triples, et les équations de Gallagher ([2]) pour les rubans doubles.

Nous avons étudié l'influence d'un élément d'addition sur un cupro-aluminium de base à 6 % en poids d'aluminium. Les différentes nuances élaborées au four à fusion sous vide, à partir de métaux de pureté élevée sont obtenues par addition de fer, de manganèse ou de nickel, à des teneurs variant de 1 à 4 % en poids.

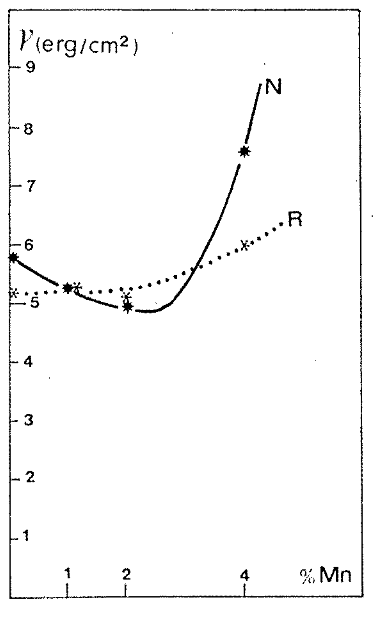


Fig. 2

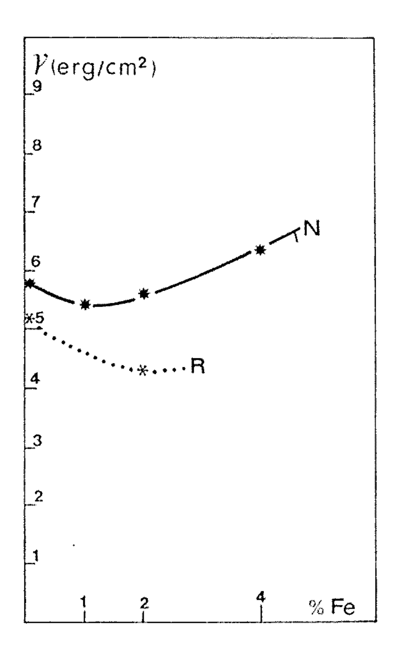


Fig. 3

Fig. 2. — Variation de l'énergie γ avec l'addition de Mn.
Fig. 3. — Variation de l'énergie γ avec l'addition de Fe.

Pour tous ces alliages, nous avons admis les constantes suivantes : Module de cisaillement : $3{,}08.10^{11}$ dynes/cm²; Coefficient de Poisson : 0,35; Rayon du cœur de la dislocation : $\vec{b}_1$ = vecteur de Burgers de la dislocation partielle. Les lames minces se présentent sous la forme de petits disques de 3 mm de diamètre; les laminages et recuits successifs leur confèrent une recristallisation préférentielle de surface suivant un plan (110). Le polissage électrolytique est effectué à — 20°C dans un bain composé de 67 % en volume d'alcool méthylique et de 33 % d'acide nitrique pur.

La platine goniométrique utilisée ayant un angle d'inclinaison de 10°, nous avons été obligés pour orienter les lames d'envisager les hypothèses de travail suivantes :

1° En tenant compte de la recristallisation préférentielle du plan de la lame, l'observation des configurations a été faite dans un plan (111) faisant un angle de 35° avec la surface [L. E. Murr ([3])]. Nous avons pris un angle moyen de 30°.

2° Nous avons adopté une valeur moyenne de 30° pour le caractère des nœuds et des rubans, c'est-à-dire pour l'angle entre la dislocation partielle et son vecteur de Burgers. Cette valeur correspond aux observations de Coulomb et coll. ([4]) pour des alliages CFC de nickel (25°), de L. E. Murr ([3]) (30°), de B. J. Thomas ([5]) (compris entre 0 et 30°) et de

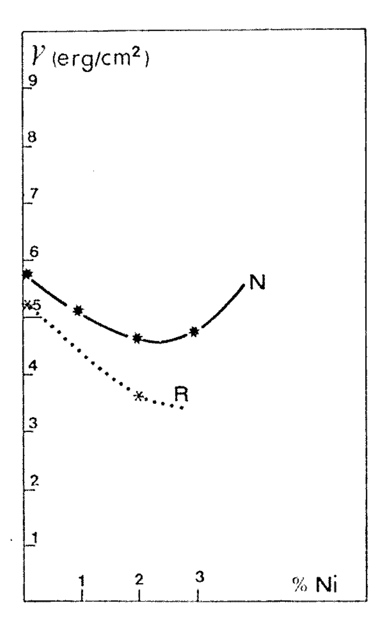


Fig. 4. — Variation de l'énergie γ avec l'addition de Ni.

Saarinen ([6]) (compris entre 0 et 30°). On peut penser que cette valeur donne une énergie erronée dans le cas d'une détermination unique, mais fournit un résultat plus exact si l'on utilise une moyenne de mesures.

Nous ne nous sommes servis que des configurations isolées offrant le maximum de symétrie, ou, suffisamment éloignées les uns des autres lorsqu'elles se trouvent en réseau. Pour chacune de celles-ci nous avons relevé puis corrigé les valeurs des paramètres mesurés, en grandissant l'image de 10 fois, ce qui donne un grandissement final variant de 300 000 à 500 000.

Résultats. — Nous prenons pour nos calculs, les moyennes $\overline{\omega}$, $\overline{d_i}$ et d_e de nombreuses mesures. Nous avons vérifié que les valeurs données par une telle méthode statistique sont en bon accord avec celles déjà existantes sur des cuproaluminiums binaires monophasés à 5, 6 et 8 % en poids d'aluminium (*fig.* 1). Nous pensons ainsi qu'appliquée aux nuances ternaires elle nous fournit des résultats satisfaisants.

Les courbes (2), (3), (4) montrent les variations de l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque avec la teneur des éléments d'addition, déter-

minées par la méthode des nœuds triples (N) et pour certains alliages par celle des rubans doubles (R).

La courbe (5) montre l'influence de la nature de l'addition. Pour de faibles teneurs, c'est le nickel qui abaisse le plus l'énergie. On constate la présence d'un minimum pour une teneur de 1 % pour le fer et 2,5 %

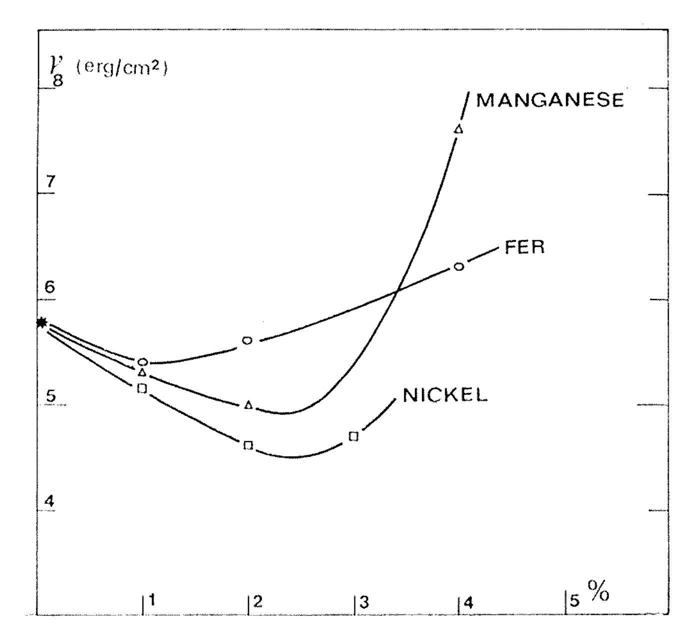


Fig. 5. — Variation de l'énergie γ avec le type d'élément d'addition.

pour le nickel ou le manganèse. Pour des teneurs supérieures, l'énergie croît.

On peut rapprocher les valeurs obtenues pour les alliages au manganèse, à celles mesurées par Salonen et coll. (7) sur des nuances à 6 % en poids d'aluminium, à l'aide des rayons X. Ils n'ont pas observé de minimum mais une croissance régulière de l'énergie avec la teneur en manganèse.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) L. M. Brown et A. R. Thoëlen, *Disc. Faraday Soc.*, 38, 1964.
(2) P. C. J. Gallagher, *Metal. Trans. U. S. A.*, 1, 1970, nº 9.
(3) L. E. Murr, *Thin Solid Films*, 4, 1969, nº 6.
(4) P. Coulomb, N. Gibert, A. Clément et A. Coujou, *Physique des dislocations*, Colloque de la S. F. P., 1967 (P. U. F.).
(5) B. J. Thomas, *Thèse*, Paris, 1968.
(6) A. V. A. Saarinen, *Acta Polyt. Scand. Chem. Ind. Metal*, 77, 1968.
(7) L. O. Salonen, J. P. Kajamaa et A. V. A. Saarinen, *Z. Metallkde dtsch*, 60, 1969, nº 10.

École Nationale Supérieure de Mécanique,
3, rue du Maréchal-Joffre,
44000 Nantes,
Loire-Atlantique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation structurale du chloroaluminate de nitrosyle.* Note (*) de MM. **Pierre Barbier**, **Gaëtan Mairesse** et **Jean-Pierre Wignacourt**, transmise par M. Georges Champetier.

Le chloroaluminate de nitrosyle est obtenu par action du chlorure de nitrosyle sur une solution de chlorure d'aluminium dans l'anhydride sulfureux. L'étude radiocristallographique sur monocristaux permet de caractériser une maille orthorhombique de paramètres $a = 10{,}427 \pm 0{,}003$, $b = 7{,}060 \pm 0{,}003$ et $c = 9{,}464 \pm 0{,}003$. Le groupe d'espace est P *nma*. Il y a quatre motifs par maille élémentaire.

Le chloroaluminate de nitrosyle a été obtenu pour la première fois en 1857 [1]. Aucune étude structurale n'en a été faite à ce jour, sauf l'étude Raman réalisée par Houtgraaf en 1954 [2].

Nous avons décrit dans une récente publication [3] une méthode générale de préparation des chloroaluminates et chlorogallates alcalins et alcalinoterreux. Cette méthode a été étendue au sel de nitrosyle : NOCl est condensé dans une solution de $AlCl_3$ dans l'anhydride sulfureux maintenu à — 20°C. Après évaporation du solvant, on obtient un solide légèrement coloré en jaune, pulvérulent et très hygroscopique. L'analyse chimique donne des rapports Cl/Al/N ≠ 4/1/1.

	Prise d'essai (mg)	Cl × 10^3 Théor.	Cl × 10^3 Trouv.	Al × 10^3 Théor.	Al × 10^3 Trouv.	N × 10^3 Théor.	N × 10^3 Trouv.	Bilan pondéral (mg)
Dans SO_2	403,4	8,15	8,12	2,06	2,03	2,06	2,03	405,6
Dans SO_2	543,3	10,92	10,80	2,73	2,70	2,73	2,73	538,8
Dans NOCl	680	13,66	13,61	3,41	3,41	3,41	3,40	677

Nous avons également préparé ce sel en utilisant cette fois le chlorure de nitrosyle lui-même comme solvant [2]. Le produit obtenu dans ces conditions, après élimination de l'excès de solvant, est légèrement plus coloré. Ceci est vraisemblablement dû à la présence d'un excès de NOCl.

Nous relevons dans la littérature des divergences en ce qui concerne le point de fusion de $NOAlCl_4$ et sa stabilité thermique. Asmussen [4] trouve θ_F compris entre 108 et 112°C avec décomposition du produit. Partington et Whynes [5] donnent la valeur 109-112°C avec début de décomposition vers 140°C. Houtgraaf, quant à lui, trouve une valeur comprise entre 178 et 180°C sans décomposition apparente.

Les écarts considérables entre ces différentes valeurs nous ont incités à reprendre la détermination du point de fusion. La valeur obtenue est voisine de 175° et ne s'accompagne apparemment d'aucune décomposition du produit. Les valeurs nettement inférieures trouvées par [4] et [5] peuvent s'expliquer par une hydrolyse partielle du produit, comme nous l'avons vérifié.

TABLEAU

$(2\theta)_{obs}$	$(2\theta)_{calc}$	d_{calc}	$h\ k\ l$	I/I_0
12°65	12°63	7,008	1 0 1	tf
15 69	15 65	5,659	0 1 1	m
17 03	17 00	5,213	2 0 0	f
17 80	17 83	4,973	1 1 1	f
18 74	18 75	4,732	0 0 2	m
19 45	19 43	4,566	2 0 1	m
23 18	23 19	3,834	2 1 1	m
24 21	24 19	3,678	1 1 2	m
25 43	25 41	3,504	2 2 2	m
27 35	27 33	3,262	3 0 1	tf
28 35	28 30	3,152	1 2 1	TF
	28 43	3,138	2 1 2	
29 58	29 58	3,019	1 0 3	m
30 19	30 17	2,962	3 1 1	m
30 59	30 58	2,923	2 2 2	m
31 06	31 04	2,880	0 1 3	m
31 63	31 62	2,829	0 2 2	f
32 02	32 04	2,793	2 2 1	F
32 81	32 79	2,731	1 2 2	m
33 18	33 19	2,699	2 0 3	f
35 59	35 61	2,521	2 1 3	tf
35 74	35 72	2,513	4 0 1	F
39 25	39 26	2,294	1 2 3	m
40 70	40 68	2,218	3 1 3	m
43 90	43 83	2,065	1 3 2	f
	43 93	2,060	2 1 4	
45 13	45 11	2,009	4 0 3	f
53 60	53 61	1,709	6 0 1	m

L'analyse thermogravimétrique sous courant d'azote sec et en régime dynamique de 150°/h, donne comme valeur de température de début de décomposition 200°C. Le thermogramme indique deux pertes distinctes entre 200 et 400°C, puis entre 430 et 600°C. Si la première perte très prépondérante correspond à la décomposition de $NOAlCl_4$ en NOCl et $AlCl_3$ suivant : $NOAlCl_4 \rightarrow NOCl + AlCl_3$, schéma de décomposition que nous rencontrons avec d'autres sels de la même famille; la présence de la deuxième perte indique cependant l'existence d'un second mécanisme qui n'a encore pu être élucidé à l'heure actuelle.

L'évaporation contrôlée des solvants a permis l'obtention de monocristaux translucides, en forme de fines aiguilles. Nous avons, pour des raisons pratiques d'échantillonnage, utilisé les cristaux provenant de la synthèse dans SO_2.

Les clichés de Laüe par transmission permettent de caractériser un système orthorhombique. Les paramètres ont été déterminés à partir des clichés de cristal tournant et de Weissenberg.

L'examen des incides de Miller des différentes taches met en évidence les règles suivantes d'existence : les taches $hk0$ n'apparaissent que

pour $h = 2n$ et les taches $0kl$ que pour $k + l = 2n$. Ceci conduit à une double possibilité pour le groupe d'espace : P $na\,2_1$ (C_{2v}^9) ou P nma (D_{2h}^{16}).

L'obtention de cristaux de taille suffisante nous a donné la possibilité d'entreprendre une étude par spectroscopie Raman ([6]). Cette étude a permis de lever l'indétermination et de retenir comme groupe d'espace P *nma*.

Les raies du spectre de poudre obtenues à l'aide d'un goniomètre à compteur sont indexées dans ce groupe. Après affinement, les paramètres de la maille ont les valeurs suivantes :

$$a = 10{,}427 \pm 0{,}003; \quad b = 7{,}060 \pm 0{,}003 \quad \text{et} \quad c = 9{,}464 \pm 0{,}003.$$

Le tableau rend compte du diagramme de poudre de $NOAlCl_4$ et des indexations de chaque distance interréticulaire.

La densité mesurée au picnomètre ($d_{mes} = 1{,}85$) implique la présence de quatre motifs par maille élémentaire ($d_{calc} = 1{,}89$).

(*) Séance du 17 juillet 1972.

([1]) WEBER, *Pogg. Ann.*, 101, 1857, p. 465.
([2]) HOUTGRAAF, *Thèse*, Amsterdam, 1954.
([3]) P. BARBIER et G. MAIRESSE, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 66.
([4]) ASMUSSEN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 243, 1939, p. 127.
([5]) J. R. PARTINGTON et A. L. WHYNES, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1952.
([6]) Résultats non encore publiés.

Université
des Sciences et Techniques
de Lille,
Laboratoire Chimie minérale IC.8,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq,*
Nord.

CHIMIE MINÉRALE. — *Une série d'hétéropolyanions : les métallo-undécatungstozincates.* Note (*) de M. **Michel Bauchet**, Mme **Claude Tourné** et M. **Gilbert Tourné**, présentée par M. Gaston Charlot.

Il est possible de préparer des sels des anions de formule $ZnZW_{11}O_{40}H_m^{n-}$ où Zn occupe la position centrale à coordination tétraédrique de l'anion. Cette possibilité est démontrée pour les éléments Z tels que Co (II), Co (III), Cr (III), Al (III), Ga (III), V (IV), V (V), Mo (VI); *m* est égal à 2 pour Co et Cr, à 0 ou 2 pour Al et Ga et à 0 pour V et Mo. Elle résulte de la substitution de Zn octaédrique par un élément Z à partir de l'anion $ZnZnW_{11}O_{40}H_2^{8-}$. Les sels alcalins et de guanidinium de ces anions sont isolés et leur structure est isotype de celle de séries homologues.

Des travaux antérieurs [(1), (2)] ont montré que le zinc peut constituer l'atome central à coordination tétraédrique d'hétéropolyanions qui ont la structure de Keggin. Après confirmation de la formule $ZnW_{12}O_{40}^{6-}$ et $ZnZnW_{11}O_{40}H_2^{8-}$ des anions tungstozinciques (3), nous avons préparé les homologues $ZnCu^{II}W_{11}O_{40}H_2^{8-}$, $ZnMn^{II}W_{11}O_{40}H_2^{8-}$ et $ZnMn^{III}W_{11}O_{40}H_2^{7-}$ (4).

Nous rapportons ici les résultats partiels de préparation et de caractérisation d'anions $ZnZ^{+p}W_{11}O_{40}H_m^{(12-p-m)-}$ où Z prend des valences $+p$ comprises entre $+2$ et $+6$: Co (II), Co (III), Cr (III), Al (III), Ga (III), V (IV), V (V), Mo (VI). D'autres sont en cours de préparation.

Cobalto (II)- et cobalto (III) undécatungstozincates. — Signalé dans une Note antérieure (5), le premier présente une difficulté de préparation car le cobalt (II) peut aussi occuper le centre d'un hétéropolyanion isotype $Co^{II}Co^{II}W_{11}O_{40}H_2^{8-}$. On peut donc prévoir la formation de $ZnCo^{II}W_{11}O_{40}H_2^{8-}$ et $Co^{II}ZnW_{11}O_{40}H_2^{8-}$. Le premier est obtenu sans impureté en tenant compte du mécanisme des réactions et de leur vitesse : le complexe $ZnZnW_{11}$ (3) se forme beaucoup plus rapidement que $CoCoW_{11}$ pour la même température (cinétique en cours d'étude); le pH de stabilité se situe autour de 5,8 à 6,5. Le nouveau composé $ZnCoW_{11}$ résulte de la substitution schématisée :

(1) $$ZnZnW_{11}O_{40}H_2^{8-} + Co^{2+} \rightleftharpoons ZnCoW_{11}O_{40}H_2^{8-} + Zn^{2+}.$$

Une étude des réactions de ce type (6) montre que le quotient d'échange $[ZnCoW_{11}][Zn]/[ZnZnW_{11}][Co]$ est de l'ordre de 4,7 à la température ambiante, à pH 6,3 et en présence d'un électrolyte monovalent de concentration 1 M. Comparativement on trouve 5,3 et 178 pour Z = Mn (II) et Ni (II). En outre, la vitesse de fixation de Zn sur des groupements tungstiques est supérieure à la vitesse de substitution de Zn par Co. On opère donc de la façon suivante : à une solution tungstique de pH voisin de 6,3 on ajoute un sel de zinc (acétate ou nitrate) dans le rapport W/Zn = 11

au voisinage de l'ébullition; une telle solution contient l'anion $ZnZnW_{11}$ et du paratungstate A (hexatungstate). Ce dernier cristallise si on laisse refroidir et vieillir la solution sous forme de paratungstate B. Après addition du sel de zinc à 90-100°, on abaisse la température à 60-70° et on ajoute goutte à goutte un sel de cobalt (Co/Zn légèrement supérieure à 1). La réaction (1) a lieu et le zinc libéré se fixe rapidement sur le paratungstate A reformant $ZnZnW_{11}$. La substitution est ainsi totale.

Les sels de potassium, ammonium ou guanidinium sont isolés par addition de l'acétate correspondant. Le sel de sodium est préparé en milieu nitrique exclusivement et isolé par séparation à l'acétone ou à l'acétonitrile selon une méthode décrite par Rollins [7], et généralisée à d'autres solvants. Les analyses concordent avec des compositions $M_8ZnCoW_{11}O_{40}H_2$, q H_2O.

Le comportement de l'anion sur échangeur cationique dans sa forme acide donne une solution incolore qui contient l'anion $ZnW_{12}O_{40}^{6-}$ et est totalement exempte de $Co^{II}W_{12}O_{40}^{6-}$ bleu-vert. Le spectre d'absorption présente les bandes caractéristiques de Co (II) octaédrique (bande principale, $\varepsilon = 34,6$ à 17,00 kK).

Le passage au composé de Co (III) se fait par oxydation à l'eau oxygénée d'une solution contenant l'anion $ZnCoW_{11}$ complétée par une oxydation anodique. Les sels de potassium et d'ammonium sont isolés. Le spectre d'absorption du sel d'ammonium est nettement différent de celui du sel de potassium. La même modification apparaît si l'on traite ce dernier par des dérivés azotés : alkylamines, pyridine et ses dérivés. La bande ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du cobalt (III) passe de 14,8 kK ($\varepsilon = 106$) pour le sel de potassium à 16,0 kK ($\varepsilon = 76$) pour celui d'ammonium. La bande ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ n'apparaît que comme un épaulement, respectivement pour 22 et 25,5 kK.

Les acides sont isolés et leur spectre d'absorption est légèrement différent de celui des sels : le coefficient d'extinction molaire est légèrement abaissé pour les bandes ci-dessus; on retrouve celui du sel initial par neutralisation. Les analyses et les titrages des acides conduisent aux formules $ZnCo^{III}W_{11}O_{39}(OH_2)^{7-}$ pour l'acide issu du sel de potassium et $ZnCo^{III}W_{11}O_{39}(NH_3)^{7-}$ pour l'acide issu du sel d'ammonium [6].

Chrome (III) undécatungstozincates. — A cause de la faible vitesse de réaction du Cr (III) et de son hydrolyse irréversible, la préparation est menée comme pour $ZnCo^{II}W_{11}$ mais en utilisant une solution de Cr (II). La solution prend la coloration bleue intense des hétéropolyanions faiblement réduits (1 atome de tungstène passe au degré V). La réoxydation, lente à l'air, est accélérée par quelques gouttes d'eau oxygénée diluée.

L'additon de sels de potassium ou d'ammonium fournit des masses gélatineuses vert clair, non cristallines, solubles, des sels correspondants. Le sel de guanidinium est mal cristallisé mais présente un diagramme Debye-Scherrer exploitable. La recristallisation de ce sel le sépare des traces d'un paratungstate de chrome insoluble.

L'acide correspondant est isolé et sa formule est $ZnCrW_{11}O_{39}(OH_2)^{7-}$. Il possède 5 acidités fortes et deux moyennes. Le titrage conductimétrique laisse présumer que les deux atomes H du coordinat (OH_2) fixé sur Cr présentent une acidité faible.

Alumino- et gallo-undécatungstozincates. — Le même mode opératoire que précédemment permet de les préparer en solution. Leur séparation est plus difficile à cause de la plus grande solubilité des sels, surtout dans le cas de l'aluminium. Le pH final de préparation est voisin de 6 et l'hydroxyde d'aluminium ou de gallium en excès précipite à ce pH.

Les sels de potassium et d'ammonium contiennent une faible proportion de sodium non échangé. L'analyse conduit à des formules $ZnAlW_{11}O_{40}^{9-}$ et $ZnGaW_{11}O_{40}^{9-}$ pour les sels de potassium obtenus par cristallisation à pH voisin de 6,5. On doit les rapprocher de $H_2AlW_{11}O_{40}^{9-}$ et $H_2GaW_{11}O_{40}^{9-}$ préparés par O. W. Rollins [(7), (8)].

Vanado (IV)- et vanado (V) undécatungstozincates. — L'addition d'un sel de vanadyle à la solution tungstozincique donne une solution rose violacé caractéristique de tous les anions $XV^{VI}W_{11}$ (6). Les sels de potassium, ammonium ou guanidinium isolés montrent qu'il s'agit bien de l'anion $ZnV^{IV}W_{11}O_{40}^{8-}$ dont le spectre d'absorption est très voisin de celui de $H_2V^{IV}W_{11}O_{40}^{8-}$ (9). La coloration intense est due à une bande complexe de transfert de charge : max. 21,0 kK, $\varepsilon = 489$, épaulement 15,0 kK, $\varepsilon = 111$. La bande de transition électronique de V (IV) se situe à 11,8 kK, $\varepsilon = 40$ [énergie plus faible que pour l'ion $VO(H_2O)_5^{2+}$]. L'oxydation de V (IV) se produit lentement à l'air sur les solutions salines, rapidement à chaud en présence de peroxysulfate. On peut ainsi isoler de la solution jaune d'or un sel de guanidinium de l'anion $ZnV^{V}W_{11}O_{40}^{7-}$. Des réducteurs tels que SO_2, Fe^{2+}, NH_3OH^+, N_2H_5 redonnent $ZnV^{IV}W_{11}$.

Molybdo (VI) undécatungstozincates. — Bien que l'on puisse obtenir des anions contenant plusieurs atomes de molybdène, le seul produit rapporté ici concerne le résultat de la réaction de substitution :

$$ZnZnW_{11}O_{40}H_2^{8-} + MoO_3 + 4\,H^+ \rightarrow ZnMoW_{11}O_{40}^{6-} + Zn^{2+} + 3\,H_2O. \quad (2)$$

L'acidification est faite, après dissolution complète de MoO_3, par l'acide nitrique. On sépare à l'acétone. Partant du sel de potassium de $ZnZnW_{11}$ on obtient le sel de potassium jaune clair de $ZnMoW_{11}$.

Structures des sels. — Les sels alcalins (potassium, ammonium) ont une structure c. f. c. caractéristique des sels d'hétéropolyanions de Keggin dont la charge est au moins égale à 7. Seul, $K_6ZnMoW_{11}O_{40}$, aq. a une structure hexgonale.

Les sels de guanidinium des anions à 7 ou 8 charges négatives constituent une nouvelle série structurale dont le diagramme de diffraction X peut être

indexé dans le système quadratique centré ($a = 13{,}20$ Å, $c = 18{,}76$ Å, $c/a = 1{,}421$ par exemple pour l'anion $ZnV^{IV}W_{11}$) avec deux anions par maille.

L'étude des anions de cette série n'est pas limitée aux éléments Z précédents, mais se poursuit pour de nombreux éléments de transition. La stabilité de ces complexes est comparable à celle des hétéropolyanions basés sur Si, Ge, P, As ou B. L'espèce ZnW_{11} n'a pu être isolée. Au contraire, l'allure des lois de vitesse des réactions de type (1) semble exclure ZnW_{11} comme complexe intermédiaire. Il est probable que la charge 10^- d'un tel anion est incompatible avec la structure de Keggin qui semble admettre au maximum la charge 9^-.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) D. H. Brown et J. A. Mair, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2597 et 1962, p. 3946.

(2) R. Ripan et coll. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 347, 1966, p. 333 et 358, 1968, p. 82.

(3) La formule des hétéropolyanions sera souvent écrite en abrégé dans le texte : par exemple, $ZnCoW_{11}$ pour $ZnCoW_{11}O_{40}H_2^{8-}$.

(4) Cl. Tourné, G. Tourné, S. A. Malik et T. J. R. Weakley, *J. inorg. nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 3875.

(5) Cl. Tourné et G. Tourné, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1363.

(6) M. Bauchet, *Thèse de Spécialité*, Montpellier, 1971.

(7) O. W. Rollins, *J. inorg. nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 75.

(8) O. W. Rollins, *Ph. D. Thesis*, Georgetown University, 1965.

(9) Signalé dans (5). Étude non publiée.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Université des Sciences
et Technique du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier,*
Hérault.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des bases de Schiff des β-cétonitriles aliphatiques.* Note (*) de M. **Stéphane Deswarte**, **Christian Bellec**, **Claude Courteix** et Mlle **Marie-Christine Pâris**, présentée par M. Georges Champetier.

Les dérivés caractéristiques des cétones sont en général du type imine : (R_1R_2) C=N—R_3. Nous avons montré [1] que les aniles des nitro-α-cétones sont sous la forme ènamine : R_1—C (NH—C_6H_5)=C (NO_2) R_2. Par cyclisation intramoléculaire catalysée par les bases (réaction de Thorpe-Ziegler) d'α, ω-dinitrile, on obtient des composés dont la structure prépondérante est ènamine [2]. Il était donc intéressant d'étudier la structure des bases de Schiff, obtenues par action des amines sur des β-cétonitriles : R_1—C (=O) CH (C≡N)—R_2. Nous montrons que, quelles que soient la méthode d'analyse et la concentration, le seul tautomère décelable est l'ènamine. Pour quelques-uns de ces composés, nous observons la présence de deux isomères, nous déterminons leur configuration.

Nous avons rassemblé, dans le tableau A, quelques caractéristiques physiques et physicochimiques des composés étudiés.

A. Structure. — 1° *Étude en solution.* — Tous les composés étudiés présentent par spectrophotométrie ultraviolette une bande intense (ε de l'ordre de 10 000) située à une longueur d'onde élevée (environ 300 nm). Ceci est en faveur d'un système conjugué, mais le spectre de l'ènamine peut masquer celui de l'imine. Nous constatons un important déplacement de la longueur d'onde maximale en passant du méthanol ou du chloroforme, au diméthylsulfoxyde (DMSO). Les spectres enregistrés dans des mélanges de solvants $CHCl_3$-DMSO, passent par un point isobestique. Ces phénomènes peuvent être attribués, soit à un simple effet de solvant, soit à un déplacement d'équilibre.

L'addition de méthylate sodique à des solutions méthanoliques ou chloroformiques ne produit pas de changement spectral. Par contre, ce réactif produit sur les dérivés en solution dans le DMSO un très important effet bathochrome (par exemple, pour An Φ Me et An Φ H : λ_{max} = 368 nm, pour AH Φ et AMe Φ : λ_{max} = 350 nm). Ceci est caractéristique soit d'un déplacement d'équilibre : imine ⇌ ènamine, suivi de l'ionisation de cette dernière, soit de la seule ionisation de l'ènamine, acide très faible.

La spectrophotométrie ultraviolette permet donc de déceler la présence du tautomère ènamine.

Nous avons enregistré des spectres RMN dans le DMSO-d_6 et le deutériochloroforme. Ils montrent que seule l'ènamine : R_1—C (CN)=CR_2(NH—R_3) est décelable. Les déplacements chimiques et le rapport d'intensité des signaux sont en faveur de cette structure. Elle est confirmée par l'échange

TABLEAU A

	Ultraviolet ([a]) MeOH	Ultraviolet ([a]) DMSO	R.M.N. ([b]) δ_{N-H}, DMSO-d_6	Infra-rouge ([c]) $\nu_{C\equiv N}$ (cm⁻¹)
C_6H_5—C (—CN) = CH (—NH)—C_6H_5 : An Φ—H 160° [litt. 159° (3)]	339 (27 500)	346 (27 500)	9,64	2 210; 2 200 (3)
C_6H_5—C (—CN) = CH (—NH—CH_3) : M Φ—H 74° [litt. 73°-75° (4)]	313 (11 400)	319 (11 600)	5,25 ($CDCl_3$)	
C_6H_5—C (—CN) = C (—NH—C_6H_5)—CH_3 : An Φ—Me 99°	311 (16 500)	323 (16 500)	8,65	2 200
C_6H_5—C (—CN) = C (—NH—CH_3)—CH_3 : M Φ—Me 112°	296 (11 400)	305 (11 600)	4,60	
C_6H_5—C (—CN) = C (—NH—C_6H_5)—C_6H_5 : An Φ—Φ 213°	348 (9 000)	360 (9 250)	9,01	2 205
C_6H_5—C (—CN) = C (—NH—CH_3)—C_6H_5 : M Φ—Φ 88°	317 (15 000)	332 (14 400)	*ds* massif	2 165
C_6H_5—C (—NH—C_6H_5) = CHCN : An H—Φ 138°	304 (10 800)	312 (11 100)	8,97	2 210; 2 200
CH_3—C (—NH_2) = CH—CN : AB 48°, 68° [litt. 51°-53° (5)]	258 (17 400)	Solvant	6,43	2 190; (2 180) (6)
C_6H_5—C (—NH_2) = CHCN : AH—Φ 86° [litt. 86° (5)]	291 (10 200)	299 (9 400)	6,72	2 190
C_6H_5—C (—NH_2) = C (—CN) CH_3 : AMe—Φ 101° [litt. 97° (7)]	283 (8 400)	292 (7 400)	6,32	2 185
CH_3—C (—NH—C_6H_5) = CHCN : AnB 114° (8)	287 (14 600)	294 (14 000)	8,86	2 205; 2 195

([a]) Seul le λ_{max} (nm) et l'ε correspondant de la bande située à plus grande longueur d'onde sont repérés.

([b]) Sur « Varian » A-60-A à 38°C. Solution à 10 % dans le DMSO-d_6. Réf. int. TMS. δ en parties par million.

([c]) Sur « Perkin-Elmer » 457. Pastille KBr. ν (cm⁻¹).

du ou des protons fixés sur l'azote et la disparition du couplage J_{NH-CH_3} ($\simeq$ 5 Hz pour M Φ Me et M Φ H) et J_{CH-NH} ($\simeq$ 13 Hz pour An Φ H) par addition d'eau lourde.

Dans des mélanges $CDCl_3$-DMSO-d_6 et par dilution, nous observons simplement une variation des déplacements chimiques due à un effet de solvant; la forme ènamine est conservée. Enfin nous avons vérifié que l'obtention du spectre ultraviolet observé en milieu alcalin correspond bien à l'addition mole à mole de base et que nous retrouvons, par acidification d'une solution alcaline dans le DMSO, un spectre identique à celui obtenu dans le DMSO; il s'agit donc de l'ionisation de l'ènamine.

2° *A l'état solide*, l'étude faite par infrarouge, des suspensions de ces solides dans KBr permet d'affirmer que la structure ènamine est conservée. En effet, dans tous les cas étudiés, nous repérons une bande dont la

position (environ 2 200 cm^{-1}) et l'importante intensité sont caractéristiques d'un nitrile conjugué. De plus, si R_3 = H, nous observons deux bandes à 3 450 et 3 350 cm^{-1} caractéristiques de vibrations d'amines primaires; si $R_3 \neq$ H, la bande ν_{N-H} est repérée vers 3 260-3 290 cm^{-1}.

Nous pouvons donc dire que la structure prépondérante dans tous les cas est ènamine.

Pour les composés AnB et M Φ Me, les spectres RMN indiquent la présence de deux isomères, nous déterminons leur configuration.

B. CONFIGURATION. — Pour AB, préparé par condensation alcaline de deux moles d'acétonitrile, des auteurs [9] pensent avoir isolé deux isomères dont l'attribution est controversée [10]. Nous avons donc repris l'étude de ce composé qui présentait l'avantage d'une simplification spectrale.

En fait, l'échantillon (F ≃ 68°C) dont l'analyse pondérale correspond à la formule brute $C_4H_6N_2$ est un isomère presque pur (> 95 %), tandis que l'échantillon pour lequel F ≃ 48°C est un mélange des deux isomères contenant 58 % de l'isomère F ≃ 68°C. Nous suivons par RMN l'évolution de ces échantillons; une fois l'équilibre atteint dans $CDCl_3$ au bout de 8 jours, nous avons 28 % d'isomère, F ≃ 68°C.

La stéréochimie de AB et de AnB est établie sans ambiguïté par observation de l'effet Overhauser nucléaire (N. O. E.) [12] (Varian HA 100) :

CH_3—C (NH_2)=CHCN AB (*)	δ (CH_3) (10^{-6})	δ (H) (10^{-6})	CH_3—C (NH—C_6H_5)=CHCN AnB (*)	δ (CH_3) (10^{-6})	δ (H) (10^{-6})
Isomère I (28 %)......	2,06	4,10	Isomère I (92 %)...........	2,24	4,38
» II (72 %).....	1,90	3,80	» II (8 %)...........	1,95	4,02

(*) Solution à 10 % dans $CDCl_3$, réf. int. TMS.

Pour AnB, on ne peut faire d'observation sur l'isomère II, trop peu abondant. L'irradiation du méthyle de l'isomère I ne produit aucun effet sur le proton éthylénique. Pour AB, l'irradiation du méthyle n'a aucun effet sur le proton éthylénique dans l'isomère I. Par contre, dans l'isomère II, on constate une augmentation relative de 17 % de l'intensité du signal de ce proton. La distance qui sépare le proton éthylénique des protons du méthyle est donc supérieure ou égale à 4 Å [11] dans l'isomère I (CH_3 et H en *trans*) : configuration E; elle est inférieure dans l'isomère II (CH_3 et H en *cis*) : configuration Z :

CH_3(H₂N)C=C(CN)H

I (E) NOE = 0 %.

CH_3(H₂N)C=C(H)CN

II (Z) NOE = 17 %.

Il faut remarquer que le couplage cisoïde entre le proton et NH_2 $|J_c| < 0,4$ Hz, est inférieur au couplage transoïde : $|J_t| = 1,0$ Hz. Par

contre, le couplage cisoïde entre le proton et le méthyle $|J'_c| = 0{,}90$ Hz est supérieur au couplage transoïde $|J'_t| < 0{,}4$ Hz. Nous observons pour l'isomère II de AnB un couplage cisoïde de même valeur 0,90 Hz entre le méthyle et le proton, ce qui permet de proposer la configuration Z.

L'action d'un chélate de terre rare $[(t\,Bu\,CO)_2CH]_3Yb$, sur le dérivé AB permet de tracer les courbes donnant la variation du déplacement chimique en fonction du rapport des concentrations de chélate et de substrat. Le rapport des pentes correspondant au méthyle et au proton éthylénique est égal à 0,71 pour E et à 0,39 pour Z. De plus, les variations de δ du proton éthylénique de Z et de E sont très peu différentes. Nous pouvons donc en conclure que la fonction nitrile est plus complexante que la fonction amine dans le domaine de concentration étudié : jusqu'à $1{,}2.10^{-1}$ M en $Yb(dpm)_3$ pour 1,2 M en substrat.

Nous montrons donc qu'à l'état solide (Infrarouge), en solutions concentrées (RMN) ou diluées (Ultraviolet), seule la forme ènamine est décelée pour toutes les bases de Schiff de β-cétonitriles aliphatiques. Cette homogénéité de structure ne se retrouve pas avec les β-cétonitriles

$$R_1—C(=O)—CHCN—R_2 \quad [(^{12}), (^{13})].$$

En effet, si R_1 = aliphatique ou aromatique et R_2 = H ou aliphatique, ils sont sous forme cétonique. Si R_1 = H, aliphatique ou aromatique et R_2 = aromatique, ils existent en proportions variables sous les formes cétonique et énolique.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) M. C. Pâris et S. Deswarte, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 638.
(2) E. C. Taylor et A. Mc Killop, *Advances in Organic Chemistry*, 7, Interscience, 1970.
(3) M. Lamant et M. Le Moine, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1144 et réf.
(4) R. Walther et P. Schickler, *J. Prakt. Chem.*, [2], 55, 1897, p. 338.
(5) Holtzwart, *J. Prakt. Chem.*, [2], 39, 1889, p. 230.
(6) S. Baldwin, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3288.
(7) E. Meyer, *J. Prakt. Chem.*, [2], 39, 1889, p. 188.
(8) E. Meyer, *J. Prakt. Chem.*, [2], 78, 1908, p. 499.
(9) J. Conn et A. Taurins, *Can. J. Chem.*, 31, 1953, p. 1211.
(10) A. G. Cook et M. Dekker, *Enamines : synthesis, structure and reactions*, New York and London, 1969, p. 94 et réf. citées.
(11) R. A. Bell et J. K. Saunders, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 1114.
(12) L. Aspart Pascot et J. Lemâtre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 483 et réf.
(13) S. Deswarte et Ch. Bellec, Résultats inédits.

Laboratoire de Chimie IV,
Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Université Paris VI,
9, quai Saint-Bernard,
75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation et polymérisation catalytiques de l'hexyne-3 sur le « biphénylcobalt ».* Note (*) de MM. **Pierre Mauret, Jacques Magné** et **Guy Guerch**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du bromure de cobalt sur le bromure de phénylmagnésium, à — 70°C et sous atmosphère inerte, conduit au « biphénylcobalt », intermédiaire probable, mais non isolé, de la réaction, L'étude de la cyclisation et de la polymérisation de l'hexyne-3 sur ce complexe montre que les deux réactions ont lieu entre — 70°C et la température ordinaire; à basse température, la formation d'hexaéthylbenzène est de type stœchiométrique tandis que la polymérisation est de type catalytique; à la température d'ébullition du solvant (THF), la cyclisation se poursuit seule, avec un mécanisme catalytique.

On admet que les halogénures des métaux de transition réagissent sur les organomagnésiens R—MgX en donnant le produit de duplication RR par l'intermédiaire d'un organométallique R—M—R généralement instable. Ainsi, on peut observer la formation de « bimésitylcobalt » (tétrahydrofurannate) selon Zeiss et Tsutsui ([1]), dont la décomposition à la température ordinaire conduit au bimésityle [([2]), ([3])]. Par contre, l'action du bromure de cobalt sur le bromure de phénylmagnésium conduit directement au biphényle [([4]), ([5])].

Nous avons préparé le bromure de phénylmagnésium, sous atmosphère inerte, à partir de 50 mmoles de bromobenzène. On traite ensuite ce magnésien, à — 70°C, par une solution, dans le THF, de 25 mmoles de bromure de cobalt anhydre. L'hydrolyse est effectuée après retour à la température ordinaire et chauffage au reflux de 1 h; l'analyse de la phase organique donne 86 % de biphényle et 13 % de benzène.

A — 70°C, nous avons fait réagir 200 mmoles d'hexyne-3 en solution dans le THF sur le complexe du cobalt obtenu, à la même température, par action du bromure de cobalt sur le bromure de phénylmagnésium. Après reflux de 1 h et hydrolyse, on obtient 84 % de biphényle, 15 % de benzène et 4 % d'hexaéthylbenzène. Il se forme, d'autre part, 4 % de polyhexyne-3, identique (diagramme Debye-Scherrer, spectre infrarouge), à celui obtenu lors de la polymérisation de l'hexyne-3 sur le « bimésitylcobalt » ([3]).

On note que les quantités de biphényle et de benzène formés sont comparables à celles obtenues en effectuant l'hydrolyse du complexe seul. D'autre part, les rendements en trimère et en polymère sont faibles par rapport à ceux qu'on obtient par l'action du « bimésitylcobalt » : 50 % pour le polymère et 10 % pour le trimère. Il semble donc que le « biphénylcobalt » soit moins stable que le « bimésitylcobalt » préparé dans des conditions semblables [([2]), ([3])].

Nous avons alors modifié le mode opératoire en ajoutant la solution de bromure de cobalt sur le mélange du magnésien et de l'hexyne-3, dans le but de faire réagir l'alcyne sur le complexe avant la décomposition de ce dernier.

Deux séries d'essais ont été réalisées en effectuant l'hydrolyse du mélange réactionnel, la première dès le retour à la température ordinaire, la seconde après un reflux de 1 h. Le tableau résume l'ensemble des résultats.

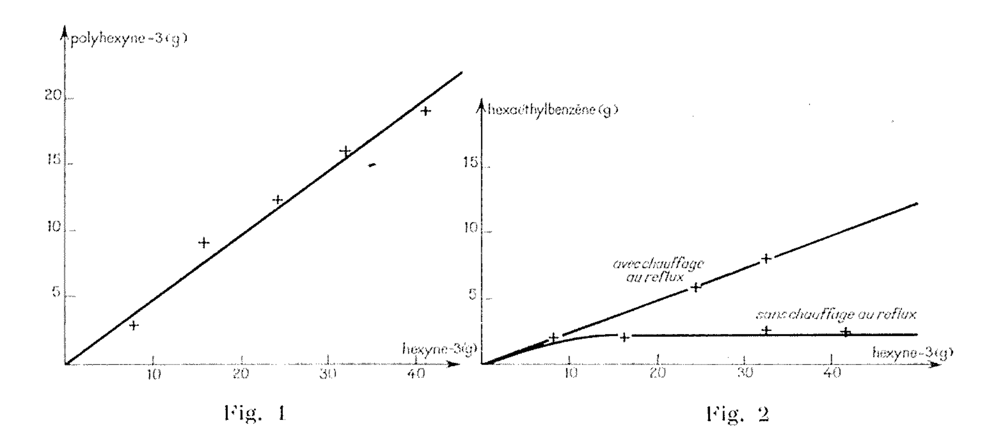


Fig. 1 Fig. 2

Ce tableau appelle un certain nombre de remarques :

1° le rendement en biphényle est passé de 85 à environ 46 %, soit 11 millimoles en moyenne;

Tableau

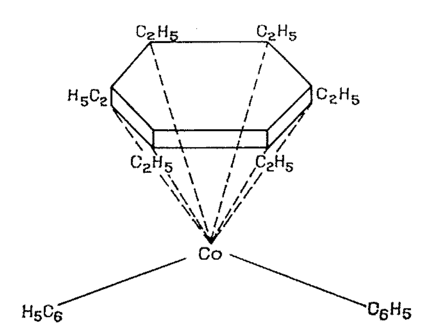
Température...	—70°C et reflux 1 h	—70°C	—70°C et reflux 1 h	—70°C	—70°C et reflux 1 h	—70°C
Hexyne-3 :						
Millimole.....	100	200	300	400	400	500
g...........	8,2	16,4	24,6	32,8	32,8	41,0
Biphényle :						
g...........	1,57	1,50	1,90	2,14	1,56	2,01
%...........	41	40	48	55	41	52
Hexaéthylbenzène :						
g...........	1,96	1,97	5,80	2,75	8,05	2,48
%...........	24	12	24	8	24	6
Polyhexyne-3 :						
g...........	3,1	9,1	12,4	16,6	16,2	19,2
%...........	38	56	50	51	49	47
Benzène :						
g...........	0,4	0,5	0,7	0,3	ε	0,1
%...........	11	12	18	7		3

2° les réactions effectuées à $-70°C$ conduisent à la formation de trimère et de polymère de l'hexyne-3 avec une augmentation considérable des rendements;

3° le chauffage au reflux, en fin d'opération, permet d'accroître encore les rendements en hexaéthylbenzène, les autres résultats restant inchangés.

La figure 1 représente la variation de la quantité de polymère obtenu, en fonction de la quantité d'hexyne-3 introduite. On note que cette variation est linéaire; la figure 2 représente la variation d'hexaéthylbenzène obtenu, en fonction de la quantité d'hexyne-3 introduite, avec et sans chauffage au reflux. Dans le premier cas, la variation est linéaire et correspond à un mécanisme catalytique; dans le second cas, on atteint rapidement un palier à $2,6 \pm 0,1$ g, soit $10,5 \pm 0,5$ mmoles. Ceci correspondrait à une réaction de type stœchiométrique présentant une grande analogie avec la réaction de cyclisation de l'acétylène sur le bimésitylcobalt sans chauffage au reflux ([2]).

En remarquant que le biphényle et l'hexaéthylbenzène ont été obtenus dans ces conditions en quantité équimoléculaire (aux erreurs d'expériences près), on peut admettre qu'ils proviennent de la décomposition d'un même complexe; on est conduit à envisager, pour celui-ci, la structure suivante :



Cette formule est du même type que celle proposée en 1959 par Herwig, Metlesics et Zeiss ([6]) pour expliquer la trimérisation du butyne-2 par le triphénylchrome. Elle permet d'interpréter les résultats expérimentaux de la façon suivante : aussitôt formé, le « biphénylcobalt » fixe trois molécules d'hexyne-3; il est alors stabilisé par une molécule de trimère. A l'hydrolyse, ce complexe se détruit pour donner le même nombre de moles de biphényle et d'hexaéthylbenzène. Par contre, le chauffage au reflux fait fonctionner ce complexe de trimérisation de façon catalytique : le départ d'une molécule de trimère entraînant la fixation et la trimérisation de trois nouvelles molécules d'hexyne-3.

Dans une dernière expérience, nous avons vérifié ce dernier point : nous avons opéré à $-70°C$ selon le mode habituel, en utilisant 24,6 g

d'hexyne-3. Mais, dès le retour à la température ordinaire, nous avons introduit à nouveau 24,6 g d'alcyne; après chauffage au reflux de 1 h et hydrolyse, nous obtenons 11 g de trimère, soit environ le double de la quantité obtenue (5,8 g) dans les mêmes conditions, mais sans addition supplémentaire d'hexyne-3. Par contre, la quantité de polymère formé reste sensiblement constante aux erreurs d'expériences près (13,5 g au lieu de 12,4 g).

La réaction de polymérisation paraît donc n'intervenir qu'à basse température, alors que l'hexyne-3 rajouté à la température ordinaire a été sélectivement trimérisé selon un mécanisme catalytique.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) H. Zeiss et M. Tsutsui, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 825.
(2) P. Mauret et A. Gaset, *Comptes rendus*, 264, Série C, 1967, p. 983.
(3) P. Mauret et G. Guerch, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1340.
(4) H. Gilman et M. Lichtenwalter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 957.
(5) W. B. Smith, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4206.
(6) W. Herwig, W. Metlesics et H. Zeiss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 6203.

Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Université P. Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'effet de température et de solvant sur le spectre de résonance magnétique nucléaire de quelques phénylthiohydantoïnes.* Note (*) de MM. **Mohamed Larbi Bouguerra** et **Ahmed Baklouti**, transmise par M. Georges Champetier.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire des phénylthiohydantoïnes des acides α-aminés ne présente de déplacement notable, en fonction du solvant, que pour le signal de NH. Ce signal s'élargit et se déplace de façon appréciable vers les champs forts quand on élève la température.

Continuant l'étude par résonance magnétique nucléaire des phénylthiohydantoïnes (PTH) d'acides α-aminés (I) dont l'intérêt a été récemment souligné ([1]), on décrit les spectres des PTH suivants :

```
                      S
C6H5—N————C
     |     |
     C     NH
   O    CH
         |
         R
        (I)
```

R = —CH_2—$CH(CH_3)_2$ (A)	PTH de la leucine,
R = —CH (A) [—CH_3 (C)] —CH_2—CH_3 (B)	PTH de l'isoleucine,
R = —CH_2—C_6H_5 (A)	PTH de la phénylalanine,
R = —CH_2—OH	PTH de la sérine,
R = —CHOH—CH_3	PTH de la thréonine,
R = —CH_2 (A)—CH_2 (B)—S—CH_3	PTH de la méthionine,
R = —CH_2—C=CH—NH—C(benzo)—C (indol-3-yle)	PTH du tryptophane.

Les trois premiers PTH ont été préparés par la méthode classique d'Edman ([2]), les quatre restants ayant été fournis par le commerce. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil « Jeol » de 60 MHz ([3]). Les solvants utilisés ont été le DMSO deutérié ([4]) et l'acétone deutériée.

On donne ci-dessous les attributions pour les différents groupements de la molécule avec la multiplicité des signaux quand elle est évidente.

Leucine : Solvant DMSO (t^o 20°C) :

$-CH_3$	doublet à 54 Hz;
$-CH_2-$	triplet à 96 Hz;
$-\underset{(A)}{CH}-$	signal étalé à 104 Hz;
$-CH-$(hétérocycle)	triplet à 261 Hz;
$-C_6H_5$	multiplet centré à 435 Hz;
$-NH$	signal à 633 Hz.

Isoleucine : Solvant DMSO (t^o 20°C) :

$-\underset{(C)}{CH_3}$	triplet à 55 Hz;
$-\underset{(B)}{CH_3}$	multiplet à 57 Hz;
$-CH_2-$	multiplet à 81 Hz;
$-\underset{(A)}{CH}-$	multiplet à 114 Hz;
$-CH-$(hétérocycle)	triplet à 261 Hz;
$-C_6H_5$	multiplet à 437 Hz;
$-NH$	signal fin à 630 Hz.

Phénylalanine : Solvant DMSO (t^o 20°C) :

$-CH_2-$	doublet à 185 Hz;
$-CH-$	triplet à 282 Hz;
$-\underset{(A)}{C_6H_5}$	multiplet à 418 Hz;
$-C_6H_5$	multiplet à 430 Hz;
$-NH$	signal large à 629 Hz.

Quand on enregistre le spectre de ce composé dans l'acétone deutériée à 20°C, on constate qu'à l'exception du signal du NH qui se déplace de 78 Hz vers les champs forts, les autres détails du spectre sont relativement peu affectés par le changement de solvant. Cet effet serait dû à des associations par liaison hydrogène [(5), (6)].

Sérine : Solvant DMSO (t^o 20°C) :

$-CH_2-$	multiplet à 222 Hz;
$-OH-$	multiplet à 260 Hz (7);
$-CH-$	triplet à 312 Hz;
$-C_6H_5$	multiplet à 434 Hz;
$-NH$	signal fin à 615 Hz.

Méthionine : Solvant DMSO (t^o 22°C) :

$-CH_3$	singulet à 120 Hz;
$-\underset{(A)}{CH_2}-$	multiplet à 123 Hz;
$-\underset{(B)}{CH_2}-$	multiplet à 153 Hz;

—CH—	triplet à 267 Hz;
$-C_6H_5$	multiplet à 441 Hz;
—NH	signal large à 628 Hz.

Thréonine : Solvant DMSO (t° 21°C) :

L'interprétation du spectre permet d'affirmer que l'on est en présence, outre le PTH de l'acide α-aminé alcool, du PTH de la forme déshydrothréonine; cette dernière forme représentant approximativement le 1/3 du mélange. Cette déshydratation des acides α-aminés alcools est bien connue mais nous ne l'avons pas observée pour la sérine, dans nos conditions de travail ([8]). On relève les signaux suivants :

$-CH_3$ alcool	doublet à 79 Hz;
$-CH_3$ déhydro	doublet à 116 Hz;
—CH—alcool	doublet 310 Hz;
—CH—déhydro	quadruplet à 351 Hz;
—OH	multiplet à 252 Hz ([7]);
$-C_6H_5$	multiplet à 436 Hz;
—NH	signal fin à 625 Hz.

Tryptophane : Solvant DMSO (t° 20°C) :

$-CH_2-$	doublet à 201 Hz;
—CH—	triplet à 280 Hz;
—CH—(indole)	multiplet à 398 Hz;
$-C_6H_5$ (indole)	multiplet à 423 Hz;
$-C_6H_5$	multiplet à 426 Hz;
—NH	signal large à 625 Hz;
—NH (indole)	signal large à 650 Hz.

Dans l'acétone deutériée, le spectre conserve pratiquement le même aspect à 20°C sauf pour les signaux NH qui se trouvent déplacés, l'un de 73 Hz vers les champs forts, l'autre seulement de 47 Hz dans la même direction (NH indolique).

L'étude à diverses températures, des spectres RMN de ces PTH dans le DMSO d_6 permet de constater que, dans tous les cas, le signal du

TABLEAU

PTH méthionine.........	$\Delta_{22°}^{100°} = 30$ Hz	—
PTH sérine.............	$\Delta_{20°}^{100°} = 30$	$\Delta_{20°}^{125°} = 36$ Hz
PTH leucine............	$\Delta_{20°}^{100°} = 33$	$\Delta_{20°}^{120°} = 48$
PTH isoleucine..........	$\Delta_{20°}^{100°} = 26$	$\Delta_{20°}^{125°} = 35$
PTH phénylalanine.......	$\Delta_{20°}^{100°} = 29$	$\Delta_{20°}^{125°} = 44$
PTH tryptophane........	$\Delta_{26°}^{100°} = 30$	$\Delta_{20°}^{125°} = 40$
PTH tryptophane........	$\Delta_{26°}^{100°} = 27$ (NH indole)	$\Delta_{26°}^{125°} = 32$
PTH thréonine..........	$\Delta_{21°}^{100°} = 30$	$\Delta_{21°}^{125°} = 32$

proton attaché à l'azote s'élargit et se déplace de manière appréciable vers les champs forts quand la température augmente. Le tableau donne la différence de déplacement chimique pour ce signal entre les températures extrêmes (*voir* tableau).

Cet important déplacement en fonction de la température s'expliquerait par le blindage du proton attaché à l'azote à la suite de la redistribution des molécules de solvant autour du proton en question.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) M. L. Bouguerra et Y. Leraux, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 991.

(2) *Protein sequence determination*, édité par S. B. Needlman, Spriuger Verlag, Berlin, 1970, p. 215.

(3) L'appareil « Jeol » 60 MHz est un don de l'Association des Universités partiellement ou entièrement de langue française (AUPELF) à la Faculté des Sciences de Tunis.

(4) Le DMSO d_6 a été fourni par M. Clique de la firme « Jeol France ».

(5) L. M. Jackman, *Application of NMR spectroscopy in organic chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1959, p. 73.

(6) *Progress in NMR spectroscopy*, 3, édité par J. W. Emsley, J. Feeney et L. M. Sutcliffe, Pergamon Press, Oxford, 1967, p. 289.

(7) D. E. Greer et M. M. Mock, *J. Chem. Educ.*, 40, 1963, p. 358; O. L. Chapman et R. W. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1256.

(8) P. Edman, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 277.

Faculté des Sciences
mathématiques, physiques et naturelles,
Département de Chimie,
Campus Universitaire,
Tunis, Tunisie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Modification de dérivés C-glycosides contenant un cycle phényl-triazole.* Note (*) de Mme **Françoise Nouaille**, Mlle **Anne-Marie Sepulchre**, MM. **Gabor Lukacs** et **Stephan Dov Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les *C*-glycosides où une liaison carbone-carbone relie la partie hydrate de carbone à l'hétérocycle azoté, suscitent depuis les cinq dernières années un intérêt considérable [(1) à (5)].

Malgré l'effort accompli dans plusieurs laboratoires pour synthétiser des *C*-nucléosides du type showdomycine **1**, ou pyrazomycine **2**, la préparation de ces substances pose encore des problèmes très sérieux et, à notre connaissance, les fonctions hydroxyle du cycle furannoside de ces *C*-glycosides n'ont jamais été modifiées.

Nous avons pensé qu'une telle étude pourrait être entreprise sur un composé modèle.

Nous rapportons dans cette Note la synthèse des composés « épimino » **8**, **9**, **10** et « époxydo » **12** et **15** élaborés à partir du *C*-1 (phényl-2′ triazole-1′.2′.3′-yle-4′) β-*D*-érythro-furannose [(6), (7)], **3** pris comme produit de départ.

Pour obtenir les intermédiaires de configuration *trans* nécessaires à la préparation de ces dérivés, ont été envisagés d'une part un déplacement nucléophile en position 3 par les ions azide ou benzoate sur le ditosylate **4** ou le dimésylate **6**, d'autre part la substitution directe par le chlore de l'hydroxyle porté par le *C*-3 du produit de départ **3**.

La tosylation et la mésylation du composé **3** ont été effectuées à 0° dans la pyridine.

L'action du chlorure de tosyle sur le dérivé **3** a conduit à un mélange de deux produits obtenus avec des rendements respectifs de 55 et 18 %. Le produit principal est un ditosylate, le di-*O*-*p*-toluène sulfonyl-2.3 *C*-1 (phényl-2′ triazole-1′.2′.3′-yle-4′) β-*D*-érythro-furannose **4** [F 135°C; $[\alpha]_D$ — 100°,4 (c = 1,1; $CHCl_3$)] et le produit secondaire un monotosylate, le *O*-*p*-toluène sulfonyl-2 *C*-1 (phényl-2′ triazole-1′-2′.3′, -yle-4′) β-*D*-érythro furannose **5** [F 105-107°C; $[\alpha]_D$ — 118°,7 (c = 0,9; $CHCl_3$)] dont nous avons établi la structure par spectrométrie de RMN.

Au contraire, au cours de la mésylation les deux hydroxyles du composé **3** se sont estérifiés. Le di-*O*-méthane sulfonyl-2.3 *C*-1 (phényl-2′ triazole-1′.2′.3′-yle-4′) β-*D*-érythro-furannose **6** [F 113-114°C; $[\alpha]_D$ — 102° (c =1,62; $CHCl_3$)] a été isolé avec un rendement de 72 %.

Pour la synthèse du dérivé « épimino » **8** le groupement azide a été introduit par action de l'azothydrate de sodium dans le DMF sur le composé **4**.

L'azido-3 désoxy-3 *O*-*p*-toluène sulfonyl-2 *C*-1 (phényl-2′ triazole-1′.2′.3′-yle-4′) α-*L*-thréo-furannose **7** [F 63, 64°C; $[\alpha]_D$ — 54° (c = 0,81; $CHCl_3$)]

1 2

3

4 R=R'=Ts
5 R=H ; R'=Ts
6 R=R'=Ms

7

8 R=H
9 R=Ac
10 R = 2,4-dinitrophényle

11 R=COPh

11a R=COPh

12

13 R=H
14 R=Ac

15

Ⓑ = N-phényl-1,2,3-triazol-4-yle

se forme avec un rendement de 57 %. Sa structure a été établie par spectrométrie de RMN.

La réduction du composé **7** par le borohydrure de sodium dans l'isopropanol conduit à l'épimine **8** qui a été caractérisée, soit sous forme d'acétate **9** [F 70, 72°C; $[\alpha]_D + 128°$ ($c = 0,97$; $CHCl_3$)] soit sous forme de dérivé dinitro-2.4 phénylé **10** [F 235, 236°C; $[\alpha]_D - 96°$ ($c = 0,75$; pyridine)].

Les composés identiques **8**, **9** et **10** ont été obtenus en effectuant la même série de réactions à partir du dimésylate **6**.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse du dérivé « époxydo » de même configuration que l'épimine **8**.

Le ditosylate **4** a été traité par le benzoate de sodium dans le DMF. Par action du méthylate de sodium dans le méthanol sur le monobenzoate **11** ou **11** *a* ainsi formé, on isole l'anhydro-2.3 *C*-1 (phényl-2′ triazole-1′-2′.3′-yle-4′) α-*L*-érythro furannose **12** avec un rendement de 76 % [F 74-75°C; $[\alpha]_D + 101°$ ($c = 1{,}7$; $CHCl_3$)].

Pour élaborer l'époxyde **15** de configuration inverse, un dérivé chloré a été préparé.

Le chloro-3 désoxy-3 *C*-1 (phényl-2′ triazole-1′.2′.3′-yle-4′) α-*L*-thréo furannose **13** a été obtenu par chauffage à reflux du diol **3** en présence de triphénylphosphine dans le tétrachlorure de carbone (Rdt 73 %) (M^+ 265).

La structure de ce composé et en particulier la position de l'atome de chlore ont été établies par l'étude du spectre de RMN à 100 MHz de son acétate **14**.

Le traitement du dérivé **13** par le méthylate de sodium dans le méthanol à température ordinaire fournit l'anhydro-2.3 *C*-1 (phényl-2′ triazole-1′.2′.3′-yle-4′) β-*D*-érythro-furannose **15** (Rdt 60 %) [F 64-67°C; $[\alpha]_D + 51°$ ($c = 0{,}95$; $CHCl_3$)].

Ce dernier **15** a été également synthétisé par l'action instantanée de l'hydroxyde de *n*-tétrabutyl ammonium sur le composé **13** à température ordinaire avec un rendement de 67 %.

Des modifications de ces deux époxydes **12** et **15** seront décrites ultérieurement ([8]).

(*) Séance du 17 juillet 1972.

([1]) J. G. Buchanan, A. R. Edgar et M. J. Power, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, p. 346.

([2]) E. M. Acton, K. J. Ryan, D. W. Henry et L. Goodman, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1971, p. 986.

([3]) J. Farkas, Z. Flegelova et F. Sorm, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2279.

([4]) J. Igolen et T. Huynh Dinh, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1971, p. 1267.

([5]) G. Barnathan, T. Huynh Dinh, A. Kolb et J. Igolen, *Comptes rendus*, série C, 274, 1972, p. 2192.

([6]) H. El Khadem, E. Schreier, G. Stohr et E. Hardegger, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 993.

([7]) E. Hardegger et E. Schreier, *Helv. Chim. Acta.*, 35, 1952, p. 232.

([8]) Les composés décrits ont donné des analyses élémentaires en accord avec la théorie.

Institut de Chimie
des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation des dérivés halogénomagnésiens de la diméthyl-2.2 pentanone-3 avec la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone. Configuration des quatre diméthyl-2.2 [hydroxy-1′ triméthyl-3′.3′.5′ cyclohexyl]-4 pentanones-3 isomères.* Note (*) de M. **Yahia Koudsi** et Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, présentée par M. Henri Normant.

En utilisant *i*-PrMgCl dans des conditions bien déterminées, comme agent de synthèse de l'entité nucléophile, on obtient les quatre β-cétols tertiaires possibles. Leurs configurations sont établies à l'aide de leurs caractéristiques spectrales RMN et infrarouge.

La réaction étudiée fait partie d'un travail d'ensemble sur les stéréochimies et les mécanismes d'addition nucléophile des intermédiaires halogénomagnésiens de cétones sur les cétones cycliques [(1), (2)]. Elle peut

C_2H_5-CO-tBu (1) ⟶ ClMg [CH(CH_3)-CO-tBu] (2) ⟶ (3)

4 trans (RSS) **5** trans (RSR)

6 cis (RRS) **7** cis (RRR)

Fig. 1

conduire à deux couples de β-cétols *trans* et *cis* résultant de l'attaque du carbonyle et la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone **3** par sa face équatoriale et axiale respectivement (*fig.* 1).

Chaque diastéréoisomère **4** à **7** est un mélange de deux énantiomères. Les schémas ci-dessus correspondent à celui dans lequel le carbone méthylé

en 5′ est R. Nous avons rapporté récemment ([3]) les résultats d'une étude systématique concernant l'influence de la technique de synthèse de l'entité nucléophile **2** (arrachement du proton par divers réactifs de Grignard ou méthode de Malmgren) et celle de la nature de l'halogène (X = Br ou Cl) sur les pourcentages cinétiques des cétols isomères et leur évolution en fonction du temps. Jusqu'ici nous n'avons obtenu les produits *cis* en quantité importante que dans les cas où l'énolisation de **1** est réalisée par *i*-PrMgCl dans des conditions de solvant, concentration, durée et température bien précises. Dans la présente Note nous indiquons les caractéristiques spectrales RMN et infrarouge qui nous ont permis de déterminer les configurations des quatre β-cétols.

4 trans **5** trans

Fig. 2

Composés *trans*. — Sur les spectres RMN des deux isomères dans $CDCl_3$ ([4]) les signaux du proton $H_{C\alpha}$ en α du carbonyle d'une part, et du proton hydroxylique d'autre part, ne sont pas différenciés. Le quadruplet du premier apparaît à $2{,}79.10^{-6}$, valeur très proche de celles que nous avons notées pour une série de molécules de structure voisine ([2]). Le second se manifeste par un doublet ($\delta = 3{,}79.10^{-6}$, J = 2,3 Hz) résultant d'un couplage en M possible seulement si l'OH est axial sur une forme chaise. Le déplacement chimique est bien conforme à celui observé pour des hydroxyles axiaux dans des cyclohexanols [([4]), ([5])] ou des β-cétols ([2]). Le couplage, qui se produit avec le proton axial en 6′ pour l'isomère **4** et en 2′ pour l'isomère **5**, disparaît par irradiation aux fréquences correspondant à $\delta_{H'_6} \simeq 0{,}5.10^{-6}$ et $\delta_{H'_2} \simeq 0{,}7.10^{-6}$. Ces positions sont compatibles avec celles qu'on prévoit en extrapolant aux structures étudiées les valeurs déterminées pour les protons homologues des triméthyl-1.3.5 cyclohexanes isomères ([6]).

Ces constatations et l'existence d'une chélation intramoléculaire totale mise en évidence par les spectres infrarouges en dilution dans CCl_4 ($\nu_{C=O\ \text{lié}} = 1686{,}5\ cm^{-1}$ pour **4**, $1685\ cm^{-1}$ pour **5** ; $\nu_{OH\ \text{lié}} = 3\,498\ cm^{-1}$ pour **4**, $3\,489\ cm^{-1}$ pour **5**) permettent d'attribuer aux β-cétols *trans* les conformations bloquées ci-dessus (*fig.* 2).

Elles impliquent, pour le carbone chiral C α les configurations respectives S et R dans **4** et **5**. Ce dernier, globalement le plus encombré, est moins retenu sur gel de silice et son R_f est supérieur à celui de **4**.

Composé *cis*. — Dans **6** et **7** les quadruplets de $H_{C\alpha}$ et les singulets fins de l'OH apparaissent bien distincts. Les premiers, à 3,41 et $3{,}17.10^{-6}$, sont nettement déblindés par rapport au signal correspondant de **4** et **5**, phénomène identique à celui que nous avons signalé (2). Les positions des seconds ($4{,}98$ et $4{,}61.10^{-6}$) ainsi que l'absence de couplage en M sont caractéristiques d'hydroxyles équatoriaux [(4), (5)]. La configuration du C α est plus délicate à déterminer. Cependant les spectres infrarouges montrent que dans **6** la chélation est complète ($\nu_{C=O\,\text{lié}} = 1687\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_{OH\,\text{lié}} = 3\,480\ \text{cm}^{-1}$) tandis que dans **7** elle demeure prédominante mais non totale ($\nu_{C=O\,\text{lié}} = 1\,685\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_{OH\,\text{lié}} = 3\,492\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_{OH\,\text{libre}} = 3\,648\ \text{cm}^{-1}$). De plus, le R_f de **6** est inférieur à celui de **7**. Dans ce dernier les gênes stériques semblent donc comparativement les plus importantes ce qui suggère la configuration R pour le C α de l'énantiomère considéré.

Nous confirmons actuellement ces déterminations, d'une part en passant aux β-diols puis aux dioxannes-1.3 correspondants, ces transformations étant relativement aisées, d'autre part en examinant en RMN l'effet des complexes de terres rares sur les déplacements chimiques des divers groupes de protons des quatre isomères. Cette dernière étude est également destinée à préciser les conformations. Nous pouvons déjà affirmer que dans les cétols *trans* la forme chaise de la cyclohexanone de départ est conservée. Pour les produits *cis* une déformation du cycle n'est pas à écarter surtout pour le composé **7**.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) R. Cantagrel et Y. Maroni-Barnaud, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1558.

(2) Y. Maroni-Barnaud, P. Maroni et R. Cantagrel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4051.

(3) Y. Koudsi et Y. Maroni-Barnaud, *Tetrahedron Letters*, 1972 (sous presse).

(4) Solvant choisi à cause de la solubilité relativement faible des produits étudiés dans le DMSO. Les positions des protons hydroxyliques des quatre isomères ont néanmoins été déterminées dans ce dernier solvant où on observe bien, conformément à de nombreuses données de la littérature, un net blindage des signaux des OH axiaux par rapport à ceux des équatoriaux.

(5) R. J. Ouellette, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3089.

(6) A. Segré et J. I. Musher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 706.

Équipe de Recherche du C. N. R. S. n° 13,
Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
Université Paul Sabatier,
31077 Toulouse-Cedex,
Haute-Garonne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude polarographique de bromo-2 esters : bromo-2-n alcanoates de naphtyle 2.* Note (*) de Mme **Annie Kodja** et M. **Salomon Piekarski**, présentée par M. Georges Champetier.

Des études polarographiques portant sur les séries homologues de bromo-2-*n* alcanoates de méthyle (1), de benzyle (2) et sur des bromoacétates de *n*-alcanols (1) avaient montré une baisse des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ jusqu'à une valeur limite atteinte pour des longueurs de chaîne variable (C_{14}, C_6, C_{20}). D'autre part, les coefficients de diffusion, déterminés à partir de l'équation d'Ilkovic, étaient en accord, à température constante, avec la relation :

$$D = \frac{kT}{\zeta n + B} \quad (^3),$$

n étant le nombre de CH_2 de la chaîne.

Nous avons poursuivi ce travail en étudiant des bromo-2 alcanoates comportant un groupe volumineux; nous avons choisi les bromo-2 alcanoates de naphtyle 2 :

$$CH_3-(CH_2)_n-\underset{\displaystyle Br}{CH}-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O-C_{10}H_7 \end{matrix} \qquad (\text{de } n = 0 \text{ à } n = 15).$$

Les réductions polarographiques ont été réalisées dans des conditions identiques : à 25°, dans un mélange formé de 75 % de dioxanne, 25 % d'eau et contenant 0,1 mole.l⁻¹ de LiCl comme sel de fond. Nous avons porté notre attention sur l'évolution des potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ et sur la variation du coefficient de diffusion en fonction de l'allongement de la chaîne.

Évolution des potentiels $E_{1/2}$ en fonction du nombre *n* de CH_2 de la chaîne. — Les esters examinés ont donné deux vagues de réduction : une première vague peu élevée se déplaçant de — 0,26 à — 0,17 V lorsque *n*

augmente et une seconde, nettement plus importante, évoluant de — 0,50 à — 0,63 V lorsque n croît. Le palier de la première vague devient ainsi plus visible pour les composés à chaîne longue. La somme des hauteurs de palier de ces deux vagues (intensité de diffusion I_d) est proportionnelle à la concentration c de chaque ester.

Le mécanisme de réduction proposé pour les bromo-2 esters [(1), (2)] faisant intervenir des protons, nous avons étudié l'influence d'une addition de HCl. En présence de quantités croissantes de cet acide, le palier de la première vague s'élève progressivement jusqu'à atteindre, pour certains esters, celui de la deuxième vague lorsqu'on a versé une quantité de HCl voisine de celle de l'ester. Le rapport I_d/c n'est pas affecté par l'addition de HCl. Un excès de protons donne une vague à — 1,5 V qui n'apparaît pas lorsque la concentration de HCl est nettement inférieure à c (la réduction de l'ester consomme des protons).

Contrairement à ce qui a été observé sur les esters méthyliques $\mathrm{R{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}OCH_3}$, les potentiels $E_{1/2}$ varient très peu en fonction de la longueur de chaîne. Un maximum important rend l'évaluation des $E_{1/2}$ imprécise. De plus, il semble que la valeur de ces potentiels varie avec la concentration.

Ce comportement peut être attribué à deux causes :

— le radical intermédiaire $\mathrm{R{-}\dot{C}H{-}C(=O){-}O{-}C_6H_4{-}C_6H_5}$ est conjugué ainsi que l'anion provenant de la fixation d'un autre électron ; $E_{1/2}$ ne dépend pas de la faible polarisation apportée par la chaîne R ;

— les molécules sont adsorbées et sont alors toutes dans le même état.

Coefficients de diffusion. — Si le mécanisme de la réduction polarographique est unique et constant dans une série homologue, l'équation d'Ilkovic permet de comparer les coefficients de diffusion D dans cette série homologue. Comme pour les bromo-2 alcanoates de méthyle, nous avons exprimé $100/(I_d/c)^2$, proportionnel à $1/D$, en fonction du nombre n de CH_2 (*voir* tableau). On constate que les points représentatifs s'alignent sur une droite d'équation :

$$\frac{100}{\left(\dfrac{I_d}{c}\right)^2} = 0{,}170\,n + 3.00.$$

TABLEAU

$CH_3—(CH_2)_n—CH(Br)—C(=O)—O—C_{10}H_7$

n	M calculée	Pureté (%)	$\frac{I_d}{c}$ (μ A.mmole⁻¹.l)	$\frac{I_d}{c} M^{1/2}$	$\frac{100}{\left(\frac{I_d}{c}\right)^2}$
0.	279,0	98	5,72	95,5	3,06
1.	293,1	84	5,64	96,5	3,15
3.	321,1	98,5	5,39	96,6	3,44
5.	349,2	98	5,09	95,1	3,86
9.	405,3	90,5	4,66	93,7	4,60
11.	433,3	83	4,55	94,6	4,84
13.	461,4	91	4,44	95,3	5,08
15.	489,4	65	4,20	92,9	5,67

En rapprochant ce résultat de l'équation proposée ([3]), après des mesures de D par interférométrie $D = kT/(\xi n + B)$, on peut calculer ξ, coefficient relatif à un groupement CH_2. Nous obtenons $\xi = 0{,}554.10^{-9}$ C. G. S., valeur comparable à celles qui ont été précédemment obtenues pour d'autres séries de bromo-2 esters ($0{,}602.10^{-9}$ et $0{,}535.10^{-9}$).

L'influence de l'allongement de la chaîne sur la diffusion paraît donc comparable, en présence d'un groupe volumineux, à celle qui a été observée sur les bromo-2 alcanoates de méthyle [([1]), ([2])].

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les esters sont préparés par action du chlorure d'acide bromé sur le naphtol 2. L'ester brut obtenu est lavé rapidement à la soude, à l'eau, puis soumis à des cristallisations fractionnées dans l'acétone, le benzène ou l'éther de pétrole.

La pureté est évaluée par dosage de Br^- selon la méthode de Charpentier Volhard après hydrolyse alcaline de l'ester.

La réduction est réalisée dans un polarographe « Radiometer » à deux électrodes dans les conditions suivantes :

— cuve thermostatée à $25{,}0 \pm 0{,}1$°C

— constante du capillaire : $m^{2/3} t^{1/6} = 2{,}32$.

Nous avons vérifié que l'intensité de diffusion I_d est proportionnelle à la racine carrée de la pression du mercure sur le capillaire;

— concentration en esters : 0,25 à 3 mmole/l. Les valeurs reportées dans le tableau ont été mesurées en présence de 2,5 mmole.l⁻¹ de HCl.

La hauteur du palier est mesurée vers — 0,9 V, zone où les polarogrammes sont réguliers, même s'ils présentent des maximums (les divers suppresseurs essayés ont été inefficaces : naphtols, colorants, gélatine).

Les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode à calomel saturé.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) S. Piekarski, F. Meziou et P. Federlin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4055.
(2) D. Labourdique, *Thèse*, Poitiers, 1972.
(3) R. Varoqui, M. Daune et L. Freund, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 395.

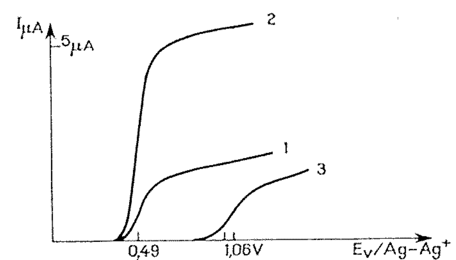
A. K. : *Département de Chimie, Faculté des Sciences, Tunis, Tunisie;*

S. P. : *U. E. R. des Sciences, Laboratoire de Chimie organique B,* 123, *rue Albert-Thomas,* 87100 *Limoges, Haute-Vienne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique de la benzophénone hydrazone dans l'acétonitrile sur électrode de platine.* Note (*) de MM. **Gérard Barbey**, **Jacky Huguet** et **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxydation chimique de la benzophénone hydrazone (BPH) a fait l'objet de plusieurs études [(1), (2)]. Les produits obtenus ont été l'azine correspondante et le diphényldiazométhane. Au cours de l'oxydation électrochimique de la benzophénone hydrazone que nous avons effectuée sur électrode de platine dans l'acétonitrile, le seul produit obtenu a été l'azine correspondante.

1. Étude voltampérométrique. — En solution dans l'acétonitrile en présence de percholrate de lithium 10^{-1} M la benzophénone hydrazone (BPH), 10^{-3} M, donne sur électrode de platine une seule vague d'oxydation dont le potentiel de demi-vague est 0,49 V/Ag-Ag^{+} 10^{-2} M. Cette vague vérifiant le critère de Levich est contrôlée uniquement par la diffusion, sa transformée logarithmique n'est pas caractéristique d'un système rapide.



(1) Courbe intensité-potentiel sur microélectrode tournante à disque de platine poli d'une solution 10^{-3} M de BPH en milieu neutre.
(2) Plus pyridine en excès.
(3) En fin d'oxydation de (2) à 0,7 V/Ag-Ag^{+} 10^{-2} M.

En milieu pyridine en excès, cette vague triple, ce phénomène sera expliqué plus loin. En milieu acide perchlorique, la BPH perd son électroactivité par protonation, cette perte d'électroactivité correspond à un proton par molécule de BPH. Une oxydation effectuée à 0,7 V/Ag-Ag^{+} en milieu neutre correspond à un nombre de Faradays non entier, voisin de 2/3; ceci s'explique par la libération de protons en cours d'oxydation, qui réagissent sur la BPH non encore oxydée pour donner

$$(\varphi)_2C{=}N{-}NH_3^{+}$$

non électroactif.

Nous avons donc effectué les oxydations suivantes en milieu basique (carbonate de potassium ou pyridine en excès); les quantités d'électricité mesurées alors correspondent à 2 F par mole de BPH. La courbe obtenue en fin d'oxydation [*fig.*, courbe (3)] présente une vague de $E_{1/2}$ + 1,06 V/Ag-Ag^+. Une vague de réduction due à la réduction des protons complexés par la pyridine apparaît

$$E_{1/2} = -1,14 \text{ V/Ag-Ag}^+, \qquad \text{Pyr H}^+ + e \rightarrow \text{Pyr} + 1/2\,\text{H}_2$$

et confirme la libération de protons au cours de l'oxydation électrochimique de BPH.

2. Oxydation préparative. — Nous avons opéré sous atmosphère d'azote et oxydé BPH 10^{-2} M à 0,7 V par rapport à Ag-Ag^+, en remplaçant la microélectrode par une électrode de platine de grande surface, en milieu basique (carbonate de potassium ou pyridine en excès). En fin d'oxydation, nous avons évaporé l'acétonitrile et extrait par un mélange eau-éther de façon à séparer le perchlorate de lithium des produits organiques solubles dans l'éther. Après avoir évaporé la phase organique, nous avons obtenu un produit jaune, qui recristallisé dans l'acool, n'est autre que l'azine de la BPH, identifiée par comparaison de ses caractéristiques spectrales et de son point de fusion (F 162°) avec ceux de l'azine préparée par voie chimique [1].

Si nous revenons à la courbe (3) de l'étude voltampérométrique, la vague obtenue en fin d'oxydation analytique de BPH se situe au même potentiel que celle de l'azine de BPH (1,06 V/Ag-Ag^+) et correspond à un rendement électrochimique de l'ordre de 90 % en azine.

3. Interprétation des résultats. — L'ensemble de ces résultats nous a permis de penser que le mécanisme de formation de l'azine par oxydation électrochimique sur électrode de platine de BPH est semblable à celui proposé par D. H. R. Barton, R. E. O'Brien et Sternell [1] pour expliquer l'oxydation chimique de BPH c'est-à-dire

$$\phi_2C{=}N{-}NH_2\ \text{(A)} \xrightarrow{-e} \phi_2C{=}N{-}\dot{N}H_2^{+}\ \text{(B)} \rightarrow \phi_2C{=}N{-}\dot{N}H\ \text{(C)} + H^+$$

$$2\,\phi_2C{=}N{-}\dot{N}H\ \text{(C)} \rightarrow \phi_2C{=}N{-}\underset{H}{N}{-}\underset{H}{N}{-}N{=}C\phi_2\ \text{(D)} \rightarrow \phi_2C{=}N{-}N{=}C\phi_2\ \text{(E)} + N_2 + 2\,H^+$$

Dans cette hypothèse, il devrait être possible de détecter à électrode à disque-anneau une espèce plus oxydable que l'hydrazone elle-même, c'est ce que nous avons observé sur l'anneau d'une telle électrode tournant à 8 000 t. mn^{-1}. Cet intermédiaire plus oxydable peut être le radical neutre (C) ou son dimère (D). D'autre part, si nous reprenons ce schéma

réactionnel, nous avons bien affaire à un phénomène électrochimique à 2 F, avec formation de 2 H^+ par mole de BPH, ce qui explique le triplement de la vague de BPH en milieu basique, car dans ce milieu, les protons formés par oxydation de BPH dans la couche de diffusion ne peuvent pas protoner BPH non encore oxydée au niveau de l'électrode et lui faire perdre les 2/3 de son électroactivité.

De cette étude, il ressort que l'oxydation électrochimique sur électrode de platine de BPH dans l'acétonitrile est voisine de son oxydation chimique avec cette différence que seule l'azine de BPH a été obtenue par oxydation électrochimique alors que par oxydation chimique le diphényldiazométhane a été également obtenu [([1]), ([2])]. Une oxydation préparative effectuée dans les mêmes conditions sur la fluorénone hydrazone a permis d'isoler un seul produit qui est, de même que pour BPH, l'azine correspondante.

(*) Séance du 26 juin 1972.

([1]) D. H. R. Borton, R. E. O'Brien et Sternell, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 470-476.
([2]) Lee Irwin Smith, Kenneth et L. Howard, *Org. Syntheses*, 24, n° 53, 1944, p. 5.

Groupe de Chimie analytique
de l'I. S. H. N.,
Laboratoire de Chimie analytique
de l'I.N.S.C.I.R.,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre infrarouge de quelques nitroprussiates de métaux bivalents.* Note (*) de Mme **Lucia Tosi**, transmise par M. Georges Champetier.

Le spectre infrarouge du nitroprussiate de sodium ($Na_2Fe(CN)_5NO.2H_2O$) en lumière polarisée, a déjà fait l'objet de plusieurs études qui ont permis l'attribution des modes de vibration internes de l'anion $Fe(CN)_5NO^{2-}$ [(1) à (4)].

Nous nous proposons de décrire ici les spectres infrarouges des nitroprussiates de Fe, Co, Ni, Cu et Zn, qui cristallisent, comme le sel de sodium, avec deux molécules d'eau par unité formulaire. La comparaison des spectres de ces complexes hydratés et anhydres avec ceux du nitroprussiate de sodium, permet de tirer certaines conclusions sur leur structure.

Les composés ont été obtenus suivant la méthode de Khan et coll. (5). Les spectres des poudres dispersées dans la vaseline ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer », modèle 225.

Une bande forte et large à 3 400 cm^{-1} dans les spectres de tous les complexes hydratés indique la formation des ponts d'hydrogène, contrairement au sel de sodium où l'eau est pratiquement libre [(4), (6)]. Ces liaisons hydrogènes limitent les librations de la molécule d'eau, ce qui se manifeste par l'absence des bandes fortes au-dessous de 800 cm^{-1}. On observe, néanmoins, un accroissement de la transmission entre 800 et 300 cm^{-1}, lorsque les produits se déshydratent, les bandes faibles dues aux mouvements des molécules d'eau étant masquées par les vibrations internes de l'anion.

La substitution de deux cations monovalents par un bivalent se fait sentir sur la fréquence des bandes dues aux vibrations des groupes CN, FeC, FeCN, très peu sur celle du NO; la fréquence FeN reste pratiquement inchangée.

La bande due à la vibration de valence du CN se présente comme unique, large et asymétrique du côté des hautes fréquences (sauf pour le complexe du Zn anhydre). Comme on sait, la fréquence la plus basse correspond à la vibration de valence des groupes CN équatoriaux de type E [(1), (7)] les bandes correspondant aux autres modes se trouvant du côté des hautes fréquences. On sait que le cation externe polarise le ligande CN (8), ce qui se fait sentir par une augmentation des fréquences CN, FeC et FeCN par rapport à celles du sel de sodium. On observe un accroissement régulier de ces fréquences en allant du Fe au Cu, et une descente lorsque la couche 3 *d* est complète dans le Zn. Cette variation est analogue à celle de l'énergie du champ des ligandes dans les composés MX_2 [où X est Cl, Br ou I (9)] et, aussi, à celles du second potentiel d'ionisation (10) et des électronégatités de ces métaux (11). Cela indique une certaine covalence σ due aux électrons *s* et *p* du cation (12). Une liaison σ du métal

TABLEAU. — *Spectre infrarouge des nitroprussiates des métaux bivalents.*

Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Na		Attribution
$2 H_2O$	anhydre	$2 H_2O$	anhydre	$2 H_2O$	anhydre	$2 H_2O$	anhydre	$2 H_2O$	anhydre	$2 H_2O$	anhydre	C_{4v}
3660 M	–	3650 M	–	3650 M	–	3650 M	–	3654 F	–	–	–	
3626 ép	–	3625 ép	–	–	–	–	–	–	–	3626 F	–	
3597 f	–	3590 f	–	3595 f	–	–	–	3595 f	–	–	–	OH
3575 f	–	–	–	–	–	–	–	3575 f	–	3547 F	–	
3400 F, l	–	3400 F, l	–	3400 F, l	–	3460 F, l	–	3410 F, l	–	–	–	
–	–	–	–	–	–	–	–	–	2223 M	2173 M	2173 ép	$(CN)_{ax}$ A_1
2192 ép	2202 f	–	–	–	–	–	–	–	2212 ép	2161 M	2160 ép	$(CN)_{éq}$ A_1
2182 f	–	–	–	–	–	–	–	–	2205 F	2156 M	2155 ép	$(CN)_{éq}$ B_1
2175 F	2182 F	2190 F	2192 F	2196 F	2203 F	2202 F	2208 F	2192 F	2183 F	2143 F	2145 F	$(CN)_{éq}$ E
1950 F, l	1942 F, l	1945 F, l	1935 F, l	1945 F, l	1935 F, l	1960 F, l	1950 F, l	1942 F	1920 F	1942 F	1920 F	NO A_1
1952 f	–	1650 ép	–	1650 ép	–	–	–	1650 ép	–	–	–	
1618 F	–	1625 F	–	1618 F	–	1608 M	–	1620 F	–	1616 F	–	HOH
1608 ép	–	–	–	–	–	1595 M	–	1610 ép	–	–	–	
–	667 f	669 f	–	669 f	668 M	670 ép	–	668 M	668 M	–	–	FeNO E
665 M	665 F	665 M	665 M	665 M	666 M	666 f	665 M	–	–	663 F	664 F	FeNO E
652 f	652 M	648 f	650 ép	649 f	650 ép	642 M	652 f	652 f	656 ép	652 M	652 ép	FeN A_1
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	518 F, l	–	(H_2O)
513 M	513 F	523 M	526 M	525 M	534 M	530 F	536 F	518 F	532 M	498 f	502 f	$(FeCN)_{ax}$ E
–	–	–	–	–	–	–	–	–	521 M	–	–	
482 f	497 M	–	–	–	–	–	–	482 ép	490 f	466 f	462 f	$(FeC)_{ax}$ A_1
–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	458 ép	
461 f	–	–	–	–	–	–	–	–	–	450 ép	–	(H_2O)
442 F	443 F	448 F	446 F	450 F	450 F	460 F	450 F	443 F	442 F	432 F	431 F	$(FeCN)_{éq}$ E
430 F	428 F	435 F	430 M	437 ép	434 ép	–	440 F	431 F	430 F	424 F	–	$(FeC)_{éq}$ E
–	–	–	410 ép	–	–	420 f	420 ép	–	408 ép	418 F	416 F	$(FeC)_{éq}$ A_1

F : forte; M : moyenne; f : faible; l : large; ép : épaulement.

avec les groupes CN fait augmenter la fréquence de vibration de valence de ce groupe ainsi que du groupe FeC et FeCN [([13]), ([14])]. D'autre part, les liaisons entre les atomes d'azote et l'hydrogène des molécules d'eau font abaisser la fréquence CN.

La fréquence du groupe NO varie entre 1940 cm^{-1} (pour le sel de sodium) et 1960 cm^{-1} et diminue par déshydratation, mais ces variations ne sont pas significatives étant donné que la bande NO est très large et asymétrique. En effet, il s'agit d'une bande de type A_1 et sa largeur indique une superposition avec des bandes du réseau de type E (pivotements) ([4]); une modification du contour de cette bande, due à une intensité relative différente des divers pivotements, fait varier la fréquence de son maximum apparent.

Les bandes de la vibration de valence du FeN et de la vibration de déformation du FeNO ne changent pratiquement pas de fréquence lorsque l'on change le cation, mais leur contour est nettement modifié, la bande FeN diminuant sensiblement d'intensité, par déshydratation.

Ces résultats permettent de conclure que la structure de ces composés est pratiquement la même que celle du nitroprussiate de sodium, où la sphère de coordination du cation externe est un octaèdre formé par les groupes CN et les molécules d'eau. Étant donné leur rayon ionique plus petit (0,69 Å pour Cu^{2+} à 0,78 Å pour Co^{2+} et Ni^{2+} au lieu de 0,9 Å pour Na^{+}) et leur plus grande électronégativité (1,8 à 2,10 du Fe^{2+} au Cu^{2+}; 1,7 pour le Zn^{2+} au lieu de 0,95 pour Na^{+}), le rapprochement des groupes CN et des molécules d'eau du cation externe facilite la formation des ponts d'hydrogène entre ces molécules d'eau et les atomes d'azote des groupes CN.

(*) Séance du 31 juillet 1972.

([1]) L. Tosi, *Comptes rendus*, 264, série B, 1967, p. 1313.
([2]) A. Sabatini, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 1756.
([3]) J. B. Bates et R. K. Khanna, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 1376.
([4]) L. Tosi, *Spectrochimica Acta*, 26 A, 1970, p. 1675.
([5]) M. M. Khan et N. Ahmad, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 354, 1967, p. 302.
([6]) M. Holzbecher et O. Knop, *Can. J. Chem.*, 49, 1971, p. 1413.
([7]) E. W. Abel et I. S. Butler, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 45.
([8]) P. B. Merrithew et A. J. Modestino, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 3361.
([9]) C. S. G. Phillips et R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 2, 1966, p. 208.
([10]) C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Washington, 1958.
([11]) E. J. Little et M. M. Jones, *J. Chem. Ed.*, 37, 1960, p. 231.
([12]) C. S. G. Phillips et H. P. J. Williams, *loc. cit.*, p. 217 à 220.
([13]) L. H. Jones, *Inorg. Chem.*, 2, 1963, p. 777.
([14]) R. F. Fenske et R. L. Dekock, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 437.

Département de Recherches physiques,
Laboratoire associé
au C. N. R. S. n° 71,
Université Paris VI,
11, quai Saint-Bernard,
75005 Paris.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition thermique de* FeF_3, 3 H_2O. Note (*) de M. **Yves Macheteau** et Mme **Pierrette Charpin**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons obtenu par décomposition thermique de β-FeF_3, 3 H_2O, entre 130 et 200°C, sous azote, le monohydrate FeF_3, H_2O. Ce composé a été caractérisé par analyse chimique et étudié par diffraction des rayons X.

La littérature ne signale pas l'existence d'un monohydrate de fluorure ferrique. Par analyse thermique différentielle et thermogravimétrique, la décomposition sous gaz inerte de β-FeF_3, 3 H_2O se traduit par une perte de poids correspondant à celle de deux molécules d'eau. Un pic

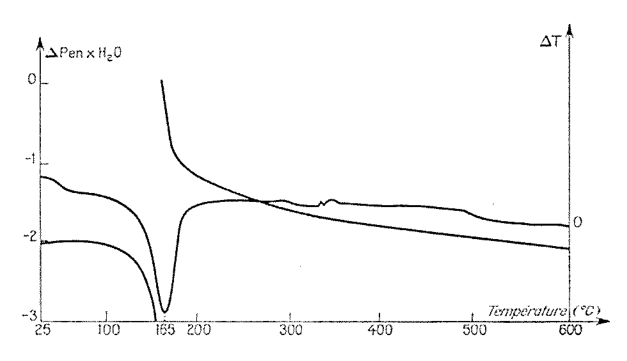


Fig. 1. — ATD-ATG sur FeF_3, 3 H_2O.

Prise d'essai : 28,8 mg. — Atmosphère d'azote sec, débit : 10 l/h. — Sensibilité pour les ATD : 100 μV. — Sensibilité pour les ATG : 0,1 mg. — Vitesse de chauffage : 6°C/mn.

endothermique est mis en évidence à la température de 165°C ± 1 (*fig.* 1, tableau I).

Tableau I

Produit	Perte de poids (%) observée	Perte de poids (%) théorique
β-FeF_3, 3 H_2O → (25 → 180°C) FeF_3, H_2O	21,1 ± 0,2	21,5

Le fluor a été dosé par la méthode de Greenhalgh et Riley [1] et le fer, par spectrophotométrie, après réduction de l'ion ferrique par le chlorhy-

drate d'hydroxylamine, puis formation du complexe rouge de l'ion ferreux avec l'orthophénanthroline.

Les analyses chimiques relatives à la phase de déshydratation partielle conduisent aux résultats suivants (tableau II) :

TABLEAU II

Teneurs pondérales (%)

	Fe	F	H_2O (par différence)
Teneurs calculées pour FeF_3, H_2O......	42,68	43,56	13,75
» trouvées...................	42,7 ± 0,4	43,0 ± 1,4	14,3 ± 1,8
» calculées pour FeF_3..........	49,49	50,51	0
» calculées pour FeF_2 (OH).....	50,38	34,28	0

Ce monohydrate ainsi préparé se réhydrate en trihydrate, mais sous une forme différente de la phase initiale (α-FeF_3, 3 H_2O).

Nous pouvons donc conclure sans ambiguïté à la formation du monohydrate FeF_3, H_2O. De même, plusieurs auteurs ont signalé la formation du monohydrate du fluorure d'aluminium, (AlF_3, H_2O) [(2) et (3)]. Toutefois, d'après Baumer et coll. (4), la décomposition thermique dans l'air de α et β-AlF_3, 3 H_2O s'effectue selon un mécanisme d'hydrolyse. Ces auteurs ont ainsi isolé une nouvelle phase, à laquelle ils attribuent la formule AlF_2 (OH) et qui présente des analogies, d'une part, avec la forme γ-AlF_3 décrite par Shinn et coll. (5); d'autre part, avec le monohydrate FeF_3, H_2O.

TABLEAU III

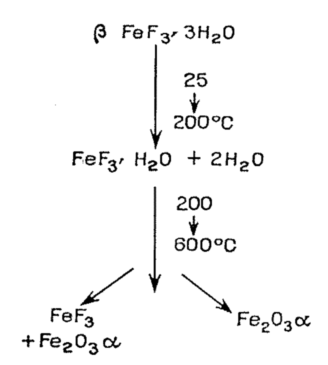
Diagramme Debye-Scherrer de FeF_3, H_2O

d_{hkl} (Å)	h k l	Intensité	d_{hkl} (Å)	h k l	Intensité
6,387.......	1 0 0	F	1,854.......	3 0 2	mF
3,770.......	0 0 2	mF	1,846.......	2 2 0	
3,684.......	1 1 0	mf	1,811.......	1 0 4	f
3,250.......	1 0 2	f	1,774.......	3 1 0	f
3,196.......	2 0 0	FF	1,680.......	1 1 4	ff
2,639.......	1 1 2	mf	1,659.......	2 2 2	mf
2,440.......	2 0 2	ff	1,626.......	2 0 4	m
2,429.......	2 1 0	fff		3 0 3	
2,340.......	1 0 3	f	1,602.......	4 0 0	m
2,303.......	2 1 1	f	1,472.......	1 0 5	mf
2,132.......	3 0 0	mf		4 0 2	
2,077.......	1 1 3	ff	1,414.......	3 0 4	ff
2,044.......	2 1 2	fff	1,369.......	3 2 2	f
1,886.......	0 0 4	mf	1,321.......	2 2 4	mf

F, forte; f, faible.

L'étude de FeF_3, H_2O par radiocristallographie permet d'indexer ce composé dans une maille hexagonale, de paramètres $a = 7{,}395$ Å et $c = 7{,}557$ Å (tableau III).

Des mesures de densité effectuées sur notre composé ($d_{mes} = 2{,}96 \pm 0{,}02$) nous amènent à placer 5 molécules de FeF_3, H_2O dans la maille hexagonale ($d_{calc} = 3{,}02$). Par ailleurs, une étude par effet Mössbauer montre que dans ce monohydrate, tous les atomes de fer ne sont pas équivalents ([6]).



Enfin, signalons que pour des températures supérieures à 200°C, on observe une pyrohydrolyse partielle ou totale de β-FeF_3, 3 H_2O, selon que la déshydratation est effectuée sous gaz inerte ou à l'air libre. Cette décomposition peut être schématisée de la manière suivante :

Dans le premier cas, la quantité d'oxyde formée est bien inférieure à celle de FeF_3. Ainsi, le monohydrate constitue une étape intermédiaire dans la décomposition thermique de β-FeF_3, 3 H_2O, avant toute hydrolyse.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) R. Greenhalgh et J. R. Riley, *Ann. Chem. Acta*, 25, 1961, p. 178-188.
(2) V. W. Fischer et E. Bock, *Z. anorg. Chem.*, 262, 1950, p. 54-60.
(3) R. Chandross, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 1477-1478.
(4) A. Baumer, R. Caruba et G. Turco, *Comptes rendus*, 271, série D, 1970, p. 1.
(5) D. B. Shinn, D. S. Crocket et H. M. Haendler, *Inorg. Chem.*, 5, n° 11, 1966, p. 1927-1933.
(6) P. Imbert, Y. Macheteau et F. Varret, *Physica Status Solidi* (à paraître).

Centre d'Études Nucléaires de Saclay,
Département de Génie isotopique
et Service de Chimie physique,
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres RMN d'une série de benzènes monosubstitués partiellement orientés dans une phase nématique.* Note (*) de MM. EZZEDDINE HALOUI et DANIEL CANET, transmise par M. Georges Champetier.

Les spectres RMN d'une série de benzènes monosubstitués dissous dans la phase nématique « Merck » IV ont été analysés. Les déformations relatives du cycle aromatique sont déterminées ainsi que l'évolution des facteurs d'orientation en fonction du substituant.

Les benzènes monosubstitués dissous dans un solvant nématique ont été relativement peu étudiés par RMN [(1) à (6)]. Nous en avons entrepris l'étude systématique et nous rapportons dans cette Note des résultats préliminaires correspondant aux substituants suivants : F, Cl, Br, I, CN, NO_2, CCl_3, $SiCl_3$, NO, NC, NCO et NCS. Ces différents composés ont tous été dissous à 8 % en mole dans le para-*n*-butyl-*p'*-métoxy-azoxybenzène (« Merck IV Licristal phase »). Les spectres ont été enregistrés à 30°C, à l'aide d'un spectromètre « Bruker » HX 90, en balayage de fréquence. Nous avons utilisé des tubes de 10 mm, un capillaire fin rempli de cyclohexane fournissant le signal de stabilisation champ-fréquence.

L'analyse des spectres a été effectuée à l'aide d'une version modifiée du programme LAOCN 3 qui tient compte des couplages directs (7). Il s'agit de spectres de type AA'BB'C sauf peut-être pour les substituants non sphériques (NO, NC, NCO, NCS) qui pourraient conduire à un système ABCDE. En fait, il nous a été impossible de faire dans ces derniers cas la distinction entre les deux types de spectres et nous en avons déduit qu'il existait une symétrie effective quant au système de spins. Dans le tableau I sont rapportés les paramètres extraits de chaque spectre ainsi que l'écart-type correspondant. Les constantes de couplage scalaires proviennent de la littérature (8) et leurs signes conduisent sans ambiguïté à ceux des couplages directs ainsi qu'à ceux des paramètres d'orientation.

y, X, H_2, H_1, H_4, H_3, H_5, x

Du fait de la symétrie de ces composés, l'orientation en milieu nématique est décrite par deux paramètres (9) : S_{xx} et S_{yy}. L'analyse des spectres de ces composés fait intervenir en tout six couplages directs. En réalité, les couplages D_{12} et D_{34} ne sont accessibles séparément et seule leur

TABLEAU I

Φ—X	$\nu_3 - \nu_1$	$\nu_5 - \nu_1$	$(1/2)(D_{12}+D_{34})$	D_{13}	D_{14}	D_{15}	D_{35}	(*)
H...	–	–	—436,64 ±0,09	—83,41 ±0,12	—53,84 + 0,16	–	–	2,1
F....	11,6 ± 1,0	7,9 ± 0,7	D_{12} = — 7,63 D_{34} = — 11,13	— 931,82 ±0,27	—34,19 ± 0,29	—138,41 ± 0,92	—275,72 ± 0,89	3,0
Cl...	—0,1 ±2,8	17,0 + 0,3	26,62 ±0,19	—1259,44 ±0,15	—26,51 ± 0,16	—173,16 ±0,76	—214,66 ±1,01	1,2
Br...	127,0 ±5,0	25,2 ± 0,3	33,48 ±0,10	—1303,15 ±0,31	—24,72 ± 0,09	—189,17 ±0,44	—186,76 ±0,46	0,6
I....	—8,7 ±3,0	20,0 ± 0,1	30,63 ±0,10	—1197,99 ±0,08	—21,96 ± 0,09	—161,87 ±1,02	—179,55 ±1,13	0,7
CN..	— 16,8 ± 1,9	24,5 ± 0,2	62,29 ±0,13	—1612,25 ±0,12	—19,82 ± 0,12	—213,04 ±1,86	—158,81 ±1,70	0,9
NO_2..	— 31,9 ± 3,5	5,1 ± 0,5	31,39 ±0,22	—1646,83 ±0,19	—37,83 ± 0,20	—230,90 ±0,94	—292,34 ±1,15	1,4
CCl_3..	2,2 ±1,0	22,9 ± 0,3	84,54 ±0,21	—1390,96 ±0,22	—0,05 ± 0,18	—169,85 ±1,46	— 17,36 ± 1,20	1,4
$SiCl_3$.	3,3 ±0,8	35,8 ± 0,2	56,26 ±0,11	—1196,78 ±0,11	—8,39 ± 0,09	—157,11 ±0,96	—69,66 ± 0,81	0,7
NO..	— 34,1 ± 1,0	5,1 ± 0,2	5,65 ±0,15	—1331,62 ±0,11	—40,09 ± 0,12	—196,10 ±0,40	—312,47 ±0,37	1,0
NC..	—118,9 ±0,4	—85,4 ± 0,4	D_{12} = — 63,77 D_{34} = — 56,91	— 438,88 ±0,22	—43,70 ± 0,27	— 80,59 ± 0,45	—325,09 ±0,32	1,5
NCO.	11,8 ±3,2	34,1 ± 0,2	63,99 ±0,16	—1760,66 ±0,14	—24,44 ± 0,14	—236,35 ±2,80	—194,22 ±2,60	1,0
NCS.	4,8 ±1,6	33,0 ± 0,2	76,09 ±0,18	—1732,59 ±0,17	—18,15 ± 0,16	—233,39 ±1,68	—138,26 ±1,45	1,2

(*) Écart type.

somme influe sur les fréquences [6], exception faite pour le fluoro et l'isocyanobenzène. Il est à noter que les spectres des benzènes monosubstitués ne dépendent séparément des couplages D_{12} et D_{34} que dans la mesure où ceux-ci sont de même signe que les autres couplages directs.

De ce fait, nous disposons d'un nombre plus limité d'observables, et lors des déterminations géométriques, nous avons dû fixer les positions des protons 3 et 4 à leurs valeurs dans le benzène. Les coordonnées des protons en α du substituant et les paramètres d'orientation sont rassemblés dans le tableau II. L'examen de ce tableau montre que les coordonnées des protons 1 et 2 ne s'écartent pas beaucoup de celles du benzène sauf pour l'isocyanobenzène et le phénylchloroforme. De toutes ces molécules, seul le benzonitrile a été complètement étudié par spectrométrie microonde et nos résultats sont en accord avec ceux de Casado et coll. [10]. Quant à l'orientation, nous remarquons que ces benzènes monosubstitués se divisent en deux groupes très distincts : d'une part, le benzène, le fluorobenzène et l'isocyanobenzène qui ont tous S_{yy} et S_{xx} de même signe et du même ordre de grandeur; d'autre part les autres composés dont S_{yy} est positif alors que S_{xx} est négatif ce qui implique qu'ils s'orientent préférentiellement suivant la direction y.

TABLEAU II

Φ — X	S_{xx}	S_{yy}	X_1	Y_1
H	0,0548	0,0548	2,1485 (*)	3,7215 (*)
	±0,00001	±0,00001		
F	0,0062	0,1215	2,157	3,742
	±0,0002	±0,0006	±0,007	±0,004
Cl	—0,0179	0,1630	2,175	3,736
	±0,0003	±0,0015	±0,014	±0,007
Br	—0,0204	0,1554	2,035	3,664
	±0,0010	±0,0047	±0,045	±0,028
I	—0,0206	0,1533	2,173	3,726
	±0,0002	±0,0014	±0,013	±0,007
CN	—0,0414	0,2054	2,156	3,723
	±0,0008	±0,0039	±0,028	±0,016
NO_2	—0,0204	0,2103	2,129	3,725
	±0,0006	±0,0031	±0,022	±0,013
CCl_3	—0,0648	0,2029	2,394	3,816
	±0,0018	±0,0062	±0,048	±0,018
$SiCl_3$	—0,0359	0,1433	2,102	3,671
	±0,00004	±0,0001	±0,001	±0,001
NO	—0,0037	0,1699	2,114	3,724
	±0,0003	±0,0011	±0,009	±0,005
NC	+0,0367	0,0552	2,036	3,709
	±0,0002	±0,0007	±0,007	±0,010
NCO	—0,0425	0,2267	2,156	3,732
	±0,0006	+0,0028	±0,018	±0,010
NCS	—0,0491	0,2180	2,116	3,712
	±0,0006	±0,0022	±0,015	±0,009

(*) Valeurs supposées du benzène.

L'étude théorique de l'orientation de ces benzènes monosubstitués en phase nématique est en cours.

(*) Séance du 31 juillet 1972.

(1) L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 4041.
(2) P. Diehl et P. M. Henrichs, *O. M. R.*, 3, 1971, p. 791.
(3) P. Diehl et C. L. Khetrapal, *O. M. R.*, 1, 1969, p. 467.
(4) P. Diehl, P. M. Henrichs et W. Niederberger, *O. M. R.*, 3, 1971, p. 243.
(5) C. A. Veracini, P. Bucci et P. L. Barili, *Mol. Phys.*, 23, 1972, p. 59.
(6) D. Canet, E. Haloui et H. Nery (à paraître).
(7) S. Castellano et A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3863.
(8) W. Brügel, *N. M. R. spectra and Chemical Structure*, Academic press, 1967.
(9) P. Diehl et C. L. Khetrapal, *N. M. R. Basic principles and progress*, I, Springer, Berlin, 1969.
(10) J. Casado, L. Nygaard et G. O. Sorensen, *J. Mol. Structure*, 8, 1971, p. 211.

Laboratoire de Chimie théorique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 22,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex,*
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mise en évidence de composés polythiométhoxyméthylés.* Note (*) de MM. **Jacques Doucet** et **André Robert**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de la réaction de thiométhoxyméthylation de la vanilline, par les méthodes couplées de chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse, met en évidence la formation de composés polythiométhoxyméthylés. La réaction peut aller jusqu'à la substitution du groupement fonctionnel aldéhyde, conduisant ainsi à une déformylation de la vanilline.

Nous avons précédemment montré [(1), (2)] que le traitement d'un phénol par le diméthylsulfoxyde, ou DMSO, conduit à la fixation d'un radical thiométhoxyméthyle, en position ortho libre du groupement hydroxyle, sur la molécule du phénol envisagé. Dans certains cas, l'examen du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse, couplée avec la spectrométrie de masse, met en évidence l'existence de composés comportant plusieurs groupements thiométhoxyméthylés.

Résultats. Interprétation. — Après traitement de la vanilline par le DMSO, à ébullition sous reflux pendant 4 h, le mélange réactionnel est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Outre la présence de produits légers de dégradation du DMSO et de restes de vanilline, le chromatogramme présente un pic important dû à la thiométhoxyméthylvanilline suivi de trois autres pics d'importance relative beaucoup plus faible. En prenant comme valeur de rétention pour l'élution de la thiométhoxyméthylvanilline, pic A, 1, les trois autres pics sont élués pour des valeurs respectives de 1,8 pour B, 2,8 pour C et 5,6 pour D. Le traitement, dans des conditions identiques, de la thiométhoxyméthylvanilline, elle-même, fournit les mêmes produits dans des proportions relatives un peu plus importantes, que dans le cas du traitement de la vanilline.

Ces composés sont alors étudiés par la méthode de spectrométrie de masse, couplée à la chromatographie en phase gazeuse. Le spectre de masse du pic A, correspondant à l'élution de la thiométhoxyméthylvanilline, montre la présence en quantité importante d'un ion moléculaire de rapport attendu m/e 212. Il conduit à une fragmentation principale comportant deux pics intenses de rapports m/e 165 et 47. Ceci correspond à une coupure de la liaison entre l'atome de soufre et le carbone lié au noyau aromatique.

$$\left| CH_3-S-CH_2-C_6H_2(CHO)(OCH_3)(OH) \right|^{+\cdot} \rightarrow \left| CH_2-C_6H_2(CHO)(OCH_3)(OH) \right|^{+} + \left| S-CH_3 \right|^{+}$$

Le spectre de masse du composé C met en évidence, en quantité relativement peu importante, un ion moléculaire de rapport *m/e* 272, soit une augmentation de masse de 60 par rapport à la thiométhoxyméthylvanilline. Il y a fixation d'un deuxième radical CH_3-S-CH_2-, avec départ d'un hydrogène supplémentaire. La fragmentation principale conduit aux ions de rapports respectifs *m/e* 211, 164, 61 et 47.

Ces résultats correspondent à une première coupure au niveau d'un groupement thiométhoxyméthyle, suivie d'une fragmentation identique à la précédente sur le deuxième groupement du même type.

S'il est vraisemblable qu'un groupement thiométhoxyméthyle se fixe toujours sur la position 5 du noyau benzénique, il est difficile de préciser la place du second groupement. La fragmentation avec départ d'un groupement entier peut faire penser à la structure suivante de type quinonique.

Pour le composé précédent, B, l'ion moléculaire, de moyenne importance, correspond à un rapport *m/e* 244. Il faut de nouveau envisager un composé dithiométhoxyméthylé. Le second groupement se substitue alors au groupe formyle, le composé obtenu étant le dithiométhoxyméthyl-1-3-méthoxy-6-phénol. La fragmentation principale mettant en évidence les ions de rapport *m/e* 197, 150 et 47 montre les coupures successives des liaisons entre les atomes de soufre et le carbone correspondant lié au noyau benzénique.

La formation, en faible quantité, de ce composé de substitution sur le groupe formyle, a été signalée par Claus ([3]) lors du traitement de la vanilline par le DMSO, en présence d'anhydride acétique. De même, le traitement de l'aldéhyde hydroxy-2-méthoxy-3-benzoïque, ne comportant aucune position ortho-libre par rapport au groupement hydroxyle, conduit au thiométhoxyméthylgaïacol, comme composé principal.

Pour le dernier pic, D, l'ion moléculaire de rapport *m/e* 304 ne présente qu'une importance très faible. Il s'agit d'un composé trithiométhoxyméthylé, ne comportant plus, comme le composé B, de groupement aldéhyde. La fragmentation principale conduit à des ions de rapport *m/e* 196, 149, 61 et 47, compatibles avec les fragmentations précédentes.

Partie expérimentale. — Le mélange réactionnel de la vanilline sur le DMSO est analysé par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes :

— Colonne OV 25 à 5 % en poids sur « Gas-Chrom » Q, 80-100 mesh; longueur de la colonne : 0,70 m; diamètre intérieur : 2 mm.

— Isotherme à 180°C.

— Débit du gaz vecteur N_2 : 40 cm^3/mn.

— Température du détecteur : 250°C.

— Température de l'injecteur : 210°C.

— Conditions de flamme : H_2 : 30 cm^3/mn. Air : 300 cm^3/mn.

— Temps d'élution de la vanilline : 40 s.

— Temps d'élution du pic A : 5 mn 10 s (thiométhoxyméthylvanilline); B : 9 mn 25 s; C : 14 mn 30 s; D : 29 mn 10 s.

Les conditions d'analyse spectrale sont les suivantes :

— Spectromètre de masse : « Varian Mat » 111.

— Courant d'émission : 270 A; énergie : 80 eV.

— Température : 200°C.

— Tension d'accélération : 820 V.

— Domaine de masse : 0-400.

Les spectres obtenus sont les suivants :

— Pic A : *m/e* 212, 165 et 47.

— Pic B : *m/e* 244, 197, 150 et 47.

— Pic C : *m/e* 272, 211, 164, 61 et 47.

— Pic D : *m/e* 304, 196, 149 et 47.

(*) Séance du 31 juillet 1972.

(1) J. Doucet, D. Gagnaire et A. Robert, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1070.

(2) J. Doucet et A. Robert, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1562.

(3) P. Claus, *Monoths. Chem.*, 99, 1968, p. 1034.

École Française de Papeterie,
44, avenue Félix-Viallet,
38000 Grenoble,
Isère.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La clorobiocine* (18.631 R. P.), *nouvel antibiotique chloré produit par plusieurs espèces de streptomyces.* Note (*)

de MM. Léon Ninet, Françis Bénazet, Yvan Charpentié, Maurice Dubost, Jean Florent, Mme Denise Mancy, MM. Jean Preud'Homme, Terence L. Threlfall, Bernard Vuillemin, Derek E. Wright, André Abraham, Michel Cartier, Nicolas de Chezelles, Claude Godard et Jacques Theilleux, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Plusieurs espèces de streptomyces élaborent un nouvel antibiotique chloré, la clorobiocine (18.631 R. P.), qui chimiquement s'apparente à la novobiocine et aux coumermycines et qui présente *in vitro* et *in vivo* une excellente activité sur certaines bactéries de la famille des Micrococcacées et des Neisseriacées.

De nombreux microorganismes appartenant à des familles variées possèdent l'étonnante faculté d'élaborer des molécules organiques chlorées en tirant l'halogène d'une source minérale. De ce fait, la liste des substances chlorées élaborées par des microorganismes est déjà longue et elle comporte notamment quelques antibiotiques bien connus comme le chloramphénicol, la chlortétracycline, la griséofulvine et la pyrrolnitrine; à la suite de nos travaux nous pouvons y inscrire un nouveau produit que nous proposons de dénommer clorobiocine (18.631 R. P.) et qui est actuellement le seul représentant chloré reconnu de la famille d'antibiotiques constituée jusqu'à présent par la novobiocine ([1]) et les coumermycines ([2]) (sugordomycines et notomycine) [([3]), ([4])].

La clorobiocine a été isolée des bouillons de culture de plusieurs souches de streptomyces appartenant à des espèces nettement différentes, qui ont été trouvées dans des échantillons de sol collectés en des points très dispersés du globe; ce sont : *Streptomyces hygroscopicus* 9.751 (Union Sud-Africaine), *S. roseochromogenes* var. *oscitans* 12.976 (République Indienne) et *S. albocinerescens* 21.647 (France).

Ces trois streptomyces se développent abondamment en culture submergée dans des milieux appropriés tout en élaborant la clorobiocine. Par exemple, le *S. roseochromogenes*, cultivé pendant 3 jours à 30° dans un milieu aéré et agité contenant de l'amidon, du glucose, des résidus de distillerie, du sulfate d'ammonium, des chlorures de sodium et de cobalt et du carbonate de calcium, produit environ 250 mg/l de l'antibiotique.

Pour obtenir la clorobiocine, qui est entièrement fixée sur le mycélium du streptomyces, il faut d'abord récolter ce dernier par filtration du moût de culture après avoir ajusté son pH à 5. Le produit est extrait du mycélium par une solution hydrométhanolique à 60 % de méthanol, qui est

ensuite filtrée et concentrée par distillation sous pression réduite. Par une extraction à pH 3 de la solution concentrée on fait passer toute la clorobiocine dans du *n*-butanol. A son tour la solution butanolique est partiellement évaporée sous pression réduite et, après neutralisation de la liqueur restante par du méthylate de sodium, on provoque par une addition d'hexane la précipitation de l'antibiotique, sous la forme d'un produit amorphe à environ 40 % de pureté.

La purification de l'antibiotique brut comporte les étapes suivantes :

a. une chromatographie du produit en solution hydrométhanolique sur une résine échangeuse d'ion « Dowex » 1×2 (Cl^-); la fraction active est éluée par une solution hydrométhanolique à 80 % de méthanol contenant 3 % de chlorure d'ammonium;

b. une extraction de l'éluat précédent par l'acétate d'éthyle; la phase organique est décolorée par passage sur une colonne d'alumine puis distillée sous pression réduite pour amener la cristallisation de la clorobiocine;

c. une recristallisation du produit par dissolution dans un mélange d'acétone et de dioxanne ou d'acétonitrile et par addition d'eau.

La clorobiocine à l'état pur se présente sous la forme de fins cristaux aciculaires blancs qui fondent à 204-206°C (bloc Kofler) et qui sont facilement solubles dans le diméthylsulfoxyde, le dioxanne et l'acétone, solubles dans le méthanol et l'éthanol, peu solubles dans l'acétonitrile, très peu solubles dans l'eau et le chloroforme, enfin pratiquement insolubles dans l'hexane et le tétrachlorure de carbone. Elle possède les pouvoirs rotatoires suivants : $[\alpha]_{436}^{20}$ — 199° ± 2,5°, $[\alpha]_{D}^{20}$ — 68° ± 1,5° (éthanol, $c = 1$); ses solutions dans le chloroforme présentent deux maximums d'absorption en lumière ultraviolette à 275 et 337 nm ($E_{1\,cm}^{1\,\%}$ respectivement 435 et 430).

La clorobiocine possède la composition centésimale suivante : C 60,0-60,3; H 5,4-5,5; O 24,9-25,0; N 3,9-4,1; Cl 4,75-4,95, qui lui fait attribuer $C_{35}H_{37}O_{11}N_2Cl$ (P. M. = 696,5) comme formule brute; celle-ci est en bon accord avec la mesure de son équivalent neutre (695). En milieu aqueux, elle se comporte en acide et de ce fait elle forme des sels cristallisables avec certaines bases métalliques ou organiques. On peut ainsi préparer un sel de diéthanolamine, très soluble dans l'eau, contrairement au sel de sodium qui l'est peu.

Par ses caractères physicochimiques et par son spectre d'activité antimicrobienne, la clorobiocine paraît proche de la novobiocine et des coumermycines découvertes auparavant. Mais la présence d'un atome de chlore non ionisé dans la molécule permet d'affirmer l'originalité de cette nouvelle substance.

L'examen des différents spectres de la clorobiocine (ultraviolet, infrarouge, RMN et masse) a effectivement permis de mettre en évidence des motifs structuraux déjà propres à la novobiocine et aux coumermycines

et de proposer une formule développée où seule la position exacte de l'atome de chlore et d'un groupe méthylé sur leurs noyaux porteurs respectifs restait encore indéterminée. En s'inspirant des travaux de Hinman [1] et de Kawaguchi [2] effectués pour les antibiotiques cités ci-dessus, il a été possible, par une hydrolyse ménagée suivie d'une acétylation, de préparer plusieurs dérivés de la clorobiocine, notamment l'acétoxy-7 chloro-6 méthyl-2 oxo-4 4 H-[1] benzopyranno-[3.4-α] oxazole, dont les différents spectres sont suffisamment explicites pour que les dernières ambiguïtés structurales soient levées.

Le nouvel antibiotique possède la structure suivante :

Ainsi la clorobiocine est l'ester de l'acide méthyl-5 pyrrolecarboxylique-2 (A) et d'un hétéroside dont le sucre est le noviose (B) et l'aglycone l'amide (méthyl-3 buten-2 yl)-3 hydroxy-4 benzoïque (D) de l'amino-3 dihydroxy-4,7 chloro-8 coumarine (C). La différence essentielle de la clorobiocine avec la novobiocine et les coumermycines tient donc au remplacement, sur le noyau coumarine de ces dernières, du groupe méthylé par un atome de chlore. La partie B est commune à tous ces produits, la partie D à la novobiocine seulement et la partie A méthylée ou non, se trouve également dans les coumermycines.

La clorobiocine présente d'intéressantes propriétés biologiques. En effet, si sa toxicité aiguë chez la souris est plutôt inférieure à celle des autres antibiotiques de la famille (DL_{50} : 2200 mg/kg p. o. et 1700 mg/kg s. c.), son pouvoir antimicrobien est notablement plus élevé. Par exemple, en milieu liquide, sa concentration minimale inhibitrice vis-à-vis de *Staphylococcus aureus* 209 P et de *Neisseria catarrhalis* est de 0,05 μg/ml. Un bon nombre de germes de la famille des Micrococcacées et des Neisseriacées sont également très sensibles à l'antibiotique, mais la croissance de certains bacilles Gram-négatifs (*Escherichia coli*, *Proteus vulgaris* et *Pseudomonas æruginosa*) et de certaines mycobactéries n'est inhibée que pour des concentrations voisines de 10 μg/ml. Administrée à la souris, à des doses comprises entre 5 et 10 mg/kg p. o. ou s. c., la chlorobiocine exerce une excellente activité curative contre les staphylococcies et les méningococcies expérimentales.

On peut donc conclure que, dans la famille de la novobiocine, la présence d'un atome de chlore sur le noyau dérivé du chromane exalte les propriétés antibiotiques sans modifier notablement la toxicité.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

(1) J. W. Hinman, E. L. Caron et H. Hoeksma, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3789.
(2) H. Kawaguchi, H. Tsukiura et M. Okanishi, *J. Antibiotics*, A, 18, 1965, p. 1.
(3) Hoffmann-La Roche, Brevet belge n° 665.237 du 10 décembre 1965.
(4) Bristol-Myers, Brevet américain n° 3.403.078 du 24 septembre 1968.

Laboratoires de Recherches
de la Société des Usines Chimiques
Rhône-Poulenc,
94400 *Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne
et
Laboratoires de Recherches
de la Société May and Baker Ltd.,
Dagenham (Essex),
Grande-Bretagne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation régiospécifique et stéréosélective d'oléfines trisubstituées.* Note (*) de M. **Alain Krief**, présentée par M. Henri Normant.

Nous proposons un schéma permettant de changer régiospécifiquement et sélectivement la stéréochimie d'une double liaison carbone-carbone dans une molécule comportant plusieurs doubles liaisons et une fonction acétate.

La synthèse stéréosélective d'oléfines Z ou E est un problème d'actualité en chimie organique. De nombreuses molécules ne sont en effet biologiquement actives que si la ou les doubles liaisons carbone-carbone qu'elles contiennent ont une stéréochimie bien déterminée (géraniol, farnesol, cécropia hormone juvénile, squalène).

Parmi les multiples voies d'accès aux oléfines, décrites dans la littérature, seul un petit nombre est stéréosélectif ([1]), ce nombre se trouve restreint lorsque l'on s'adresse aux oléfines trisubstituées, en particulier de configuration Z.

Schéma I.

I → II $\xrightarrow{H^+}$ III → IV $\xrightarrow{P(OCH_3)_3}$ I′

a : $R' = C_2H_5$ $R = CH_3$ $R'' = -CH_2-CH_2-OAc$

b : $R = R' = CH_3$ $R'' = C_{26}H_{43}$

Dans le cadre de la synthèse d'un composé comportant plusieurs doubles liaisons trisubstituées de stéréochimie E et une seule de stéréochimie Z, nous avons été amené à envisager le schéma de synthèse I, qui tire partie de l'époxydation régiospécifique de la double liaison terminale des composés comportant plusieurs enchaînements isopréniques ([2]) et de l'ouverture d'époxyde en milieu protonique ([2]) dans de tels systèmes sans cyclisation concomitante. Ce schéma devait permettre de changer, stéréosélectivement, la stéréochimie d'une seule double liaison trisubstituée dans une molécule comportant plusieurs groupes fonctionnels en particulier d'autres doubles liaisons et un groupe protecteur sensible aux bases.

Nous avons étudié sur des modèles tels que : l'acétate de méthyl-4 hexène-3 ol-1 et le squalène, la validité des différentes étapes envisagées dans le schéma I pour des molécules plus complexes.

Nous avons appliqué la suite de réactions décrites dans ce schéma à l'acétate de méthyl-4 hexène-3 ol-1 (I *a*) : Z et nous isolons son isomère (I′ *a*) : E ([3]). Nous montrons que :

a. L'ouverture de l'époxyde secondaire tertiaire en milieu acide est stéréosélective ([4]).

b. La décomposition du thiocarbonate du β-diol secondaire tertiaire permet la formation stéréosélective de l'oléfine correspondante. [Cette réaction ([5]) n'était pas décrite dans le cas de thiocarbonate d'un diol secondaire tertiaire ([6]).]

c. Le groupement acétate est compatible avec la suite de réactions envisagées. Entre outre, il n'est pas altéré par le triméthylphosphite dans les conditions de décomposition du thiocarbonate (IV).

Partie expérimentale. — L'action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque (CH_2Cl_2, 0°C) sur l'acétate du méthyl-4 hexène-3 ol-1 ([7]) (I *a*) conduit à l'époxyde (II *a*) ([8]) (Rdt 97 %) dont l'hydrolyse acide ($HClO_4$ 5.10^{-2} M, H_2O/DME : 1/1 ou H_2O/acétone 1/1) engendre le diol (III *a*) ([8]) [purifié par CPP ([9]), éther, R_f 0,16-0,46, Rdt 61 %]. Le thiocarbonate (IV *a*) ([8]) exempt de son isomère érythro ([3]) est préparé à partir du diol (III *a*) (toluène, quantité stœchiométrique du thiocarbonyle diimidazole, 100°C, 6 h, purifié par CPP, pH 7, éther/hexane 6 : 1, R_f 0,23-0,40, Rdt 85 %). Enfin le thiocarbonate est transformé en acétate de méthyl-4 hexène-3 ol-1 E ([8]) (triméthylphosphite 130°C, 50 h, purifié par CPP, éther/pentane 1/3, R_f 0,43-0,65, Rdt 65 %).

La pureté stéréochimique des différents intermédiaires est contrôlée par résonance protonique nucléaire (RPN). Les spectres de RPN sont comparés à des spectres contenant des mélanges d'isomères ([3]). La vérification est particulièrement nette, au niveau des thiocarbonates (CH_3 érythro, 1,53; CH_3 thréo, $1,40.10^{-6}$, $CDCl_3$) et des oléfines (CH_3Z : 1,71; CH_3E : $1,65.10^{-6}$, $CDCl_3$).

Lorsque nous appliquons les réactions décrites dans le schéma I régiospécifiquement à la double liaison terminale du squalène ([2]), celui-ci est récupéré avec un rendement de 65 % dans l'étape de décomposition du thiocarbonate (IV *b*). Ce résultat nous permet de conclure qu'en majorité ([10]) :

a. Le carbénoïde postulé dans la décomposition du thiocarbonate ([5a]) ne réagit pas intramoléculairement ([11]) sur le système des doubles liaisons du squalène.

b. Cette décomposition n'induit pas un processus de cyclisation du squalène (correspondant par exemple à l'apparition d'un caractère de carbocation sur le carbone C_2).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'action du thiocarbonyle diimidazole sur le diol-2.3 du squalène ([2]) engendre le thiocarbonate (IV *b*) correspondant ([8]) [toluène 110°C, 5 h, Rdt 90 %, RPN ($CDCl_3$) $(CH_3)_2$—C—O—, 1,40 et $1{,}53.10^{-6}$]. Celui-ci chauffé en présence de triméthylphosphite (130°C, 90 h) engendre le squalène (purifié par CPP, benzène/acétate d'éthyle 97/3) identique à un échantillon authentique (CCMSiO_2 et $SiO_2/AgNO_3$, RPN).

Au cours de ces travaux nous avons observé la non-équivalence en RPN des protons portés par les méthyles *cis* ou *trans* à l'hydrogène dans les thiocarbonates cycliques (IV) ([12a, b]). Ce résultat permet la différenciation et le dosage par RPN des deux isomères. La généralisation de cette propriété à d'autres composés du type (IV) est à l'étude. La détermination de la stéréochimie d'un diol (et par récurrence de l'oléfine dont il dérive ou qu'il engendre) à partir de son thiocarbonate est en cours, en particulier des essais d'effets Overhauser nucléaire (EON) sont effectués sur les thiocarbonates (IV) et sur les oléfines correspondantes.

Mademoiselle J. Ficini a porté un grand intérêt à ce travail.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) Revue générale : J. REUCROFT et P. G. SAMMES, *Quaterly Reviews*, 25, 1971, p. 135-169.

(2) E. E. VAN TAMELEN et T. J. CURPHEY, *Tetrahedron Letters*, 1962, p. 121.

(3) (*a*) Nous avons soumis le mélange d'isomères d'acétate de méthyl-4 hexène-3 ol-1 (3 *b*) Z : E, 26 : 74, à la suite de réactions décrites dans le schéma I. Tous les intermédiaires ont été isolés et purifiés et nous obtenons un mélange d'oléfines Z : E, 74 : 26; (*b*) M. JULIA, *Chem. Abstract*, 59, 1963, p. 11252 *d*.

(4) Pour un exemple d'ouverture stéréosélective d'époxyde secondaire tertiaire en série cyclique : H. B. HENBEST, M. SMITH et A. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3293.

(5) (*a*) E. J. COREY et R. A. E. WINTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2677; (*b*) E. J. COREY, F. A. CAREY et R. A. E. WINTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 934.

(6) Durant la rédaction de ce travail, nous avons pris connaissance d'une Note récente de M. GUISNET, I. PLOUZANNEC et R. MAUREL, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 289.

(7) E. J. COREY, J. A. KATZENELLENBOGEN, N. W. GILMAN, S. A. ROMAN et B. W. ERICKSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5618.

(8) La pureté des composés a été établie par CCM. Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec la structure proposée.

(9) CPP : Chromatographie préparative sur plaque de silice « Merck » 2 mm.

(10) La structure des produits secondaires de la réaction est actuellement à l'étude.

(11) Pour un exemple de réaction intramoléculaire du carbénoïde : D. HORTON et C. G. TINDALL Jr, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 3558.

(12) Une non-équivalence similaire a déjà été décrite dans le cas des dioxolannes de diols-1.2. (*a*) G. DANA, J. CHUCHE et M. R. MONOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, p. 3308; (*b*) K. NAKANISHI, D. A. SCHOOLEY, M. KOREEDA et I. MUIRA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, p. 2865.

Laboratoire
de Chimie organique de Synthèse,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations aryniques d'énolates de cétones. V-Étude du déhydro-2.3 méthoxybenzène.* Note (*) de MM. **Paul Caubère** et **Gérald Guillaumet**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation du déhydro-2.3 méthoxybenzène sur les énolates des diéthyl et diisopropyl-cétones, est rapportée.

Les condensations d'énolates de cétones sur le benzyne constituent une bonne voie d'accès à diverses cétones aromatiques [1]. Afin de généraliser cette réaction et d'en connaître les limites, nous avons entrepris l'étude de déhydrobenzènes substitués. Nous rapportons ici les résultats obtenus à partir de l'orthobromo anisole. Ce composé a été choisi, car sous l'action de $NaNH_2$ il engendre le déhydro-2.3 méthoxybenzène sur lequel les nucléophiles se condensent presque exclusivement en méta du groupe méthoxy [2].

Le schéma I représente la réaction la plus générale observée.

$$[\mathbf{1}]\ + R^1R^2C^{\ominus}-C(=O)-CHR^1R^2\ (\mathbf{2}) \xrightarrow[\text{hydrolyse}]{\text{après}} m.CH_3OC_6H_4C(R^1)(R^2)COCH(R^1)(R^2)\ (\mathbf{3}) + \mathbf{4}$$

$$+ m.CH_3OC_6H_4CH(R^1)(R^2)\ (\mathbf{5}) + R^1R^2CHCONH_2\ (\mathbf{6})$$

Schéma I

Cas de la diéthyl-cétone (**2**, $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$). — Les produits **5** et **6** n'ont jamais pu être mis en évidence. Nous rapportons dans le tableau quelques-uns des essais effectués pour étudier l'influence des conditions opératoires, qui jouent un rôle important du point de vue synthétique [1].

Tableau

Condensation de o-$CH_3OC_6H_4Br$ (25 mM) *sur l'énolate de la diéthyl-cétone* (50 mM) *en présence de* $NaNH_2$ (50 mM).

N°	Solvant	T (°C)	*t* (h)	**3** (%)	**4** (%)	(**3** + **4**) (%)
1.....	THF ([a])	50	6	60	40	50
2.....	THF ([a])	65	6	47	53	56
3.....	DME ([b])	45	16	78	22	44
4.....	THF ([a])-HMPT [([c]), ([d])]	50	3 1/2	84	16	55
5.....	THF ([a])-HMPT [([c]), ([d])]	50	24	65	35	50
6.....	HMPT ([c])	35	3	88	12	10

([a]) tétrahydrofuranne; ([b]) diméthoxy-1.2 éthane; ([c]) hexaméthyl-phosphotriamide; ([d]) rapport THF/HMPT = 8/1.

Les évolutions possibles pour l'anion intermédiaire sont représentées sur le schéma II.

Les anions **7** et **8** conduisent à **3** par hydrolyse. Or **7** est stabilisé par le groupe méthoxy [2], son évolution selon (*a*) et (*b*) doit être favorisée par élévation de température et augmentation du temps de réaction;

Schéma II

ce qui doit accroître la proportion de **4**. La comparaison des essais n°s 1 et 2 et n°s 4 et 5 confirme cette hypothèse. Par contre, un solvant tel que le HMPT favorisera la voie (*b*) (prototropie) [3]; ce qui est en accord avec l'ensemble du tableau. Remarquons que le HMPT pur (n° 6) conduit à des rendements faibles; ceci est assez général avec ce type de condensations.

Caractérisation de **3** et **4** ($R^1 = H$, $R^2 = CH_3$). — Les produits sont isolés purs par chromatographie de partage en phase gazeuse (« Carbowax » 20 M, 6 m, 180°). Leurs analyses sont compatibles avec les structures attendues.

Premier pic. — **4** : Infrarouge (cm^{-1}), 1700 (C=O). — RMN ($\delta.10^{-6}$) (CCl_4) : 1,11 (*t*, J = 7 c/s); 1,16 (*t*, J = 7 c/s) (CH_3); 2,43 (*q*, J = 7 c/s) ($\underline{CH_2}$—CH_3); 2,67 (*q*, J = 7 c/s) ($\underline{CH_2}$—CO); 3,78 (*s*) (OCH_3); 6,60 à 6,77 et 7,05 à 7,22 (*m*) (aromatiques). Rapport des intensités : 3/3/2/2/3/2/1.

Par irradiation du groupe méthylène à 2,43, on observe une perturbation des signaux aromatiques qui, d'après ce que nous avons publié par ailleurs [1b], prouve définitivement la structure.

Deuxième pic. — **3** : Infrarouge (cm^{-1}), 1715 (C=O). — RMN (CCl_4) : 0,93 (*t*, J = 7 c/s) (CH_3); 1,32 (*d*, J = 7 c/s) (CH_3); 2,30 (*q*, J = 7 c/s) (CH_2); 3,63 (*q*, J = 7 c/s) (CH); 3,75 (*s*) (OCH_3); 6,55 à 6,80 et 7,00 à 7,35 (*m*) (aromatiques). Rapport des intensités : 3/3/2/1/3/3/1.

De plus, l'oxydation permanganique [4] conduit à l'acide méthoxy-3 benzoïque.

Cas de la diisopropyl-cétone (**2**, $R^1 = R^2 = CH_3$). — Seuls les produits **3**, **5** et **6** sont formés et leurs proportions relatives varient assez peu avec les conditions opératoires. Le meilleur résultat est obtenu dans le THF à 45° en 4 h; on isole ainsi : **5** ($R^1 = R^2 = CH_3$), 61 %; **6** ($R^1 = R^2 = CH_3$), 61 % et **3** ($R^1 = R^2 = CH_3$), 10 %. De plus, nous

avons montré que dans les conditions de la réaction, la cétone **3** est fortement coupée par $NaNH_2$ pour conduire à **5** et **6**. Ces derniers proviennent donc d'une coupure d'Haller Bauer de **3** [([7]) et références citées].

L'addition de CH_3I au milieu réactionnel avant hydrolyse montre que *seul* l'énolate de **3** est méthylé pour conduire à m-$CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2CO(CH_3)_3$ **9**; pour l'instant, nous ne pouvons expliquer ce résultat.

Cette étude montre que la condensation d'énolates de cétones α, α, α', α'-tétraalkylées peut constituer une voie d'accès aux alkyl-3 méthoxybenzènes.

Caractérisation de **3**, **5** et **6** ($R^1 = R^2 = CH_3$). — Les produits sont isolés par chromatographie en phase liquide (**3** est ensuite purifiée par cpv préparative). Les analyses sont compatibles avec les structures attendues.

3 : Infrarouge (cm^{-1}), 1710 (CO). — RMN ($\delta . 10^{-6}$) (CCl_4) : 0,87 (*d*, J = 7 c/s) (CH_3); 1,44 (*s*) (CH_3); 2,66 (quintuplet, J = 7 c/s) (—CH); 3,78 (*s*) (—OCH_3); 6,60 à 6,90 et 7,05 à 7,40 (*m*) (aromatiques). Rapport des intensités : 6/6/1/3/3/1.

Les déplacements chimiques et le rapport des intensités observés pour les protons aromatiques sont en accord avec la position méta des substituants ([6]).

5 : $É_{13}$ 81-82°. — RMN (CCl_4) : 1,22 (*d*, J = 7 c/s) (CH_3); 2,83 (quintuplet, J = 7 c/s) (CH); 3,66 (*s*) (OCH_3); 6,45 à 6,80 et 6,95 à 7,30 (*m*) (aromatiques). Rapport des intensités : 6/1/3/3/1.

L'oxydation permanganique conduit à l'acide méthoxy-3 benzoïque.

6 : $F_{\text{éther-chloroforme}}$ 128-129°; litt. ([7]), F 129-130°. — Spectre infrarouge et RMN compatibles avec la formule proposée.

9 : Infrarouge (cm^{-1}), 1690 (CO). — Abaissement de fréquence en accord avec l'encombrement stérique de cette cétone ([8]). — RMN (CCl_4) : 0,97 (*s*) [—C ($\underline{CH_3}$)$_3$]; 1,47 (*s*) [—CH ($\underline{CH_3}$)$_2$]; 3,77 (*s*) ($OC\underline{H_3}$); 6,60 à 6,85 et 7,05 à 7,35 (*m*) (aromatiques). Rapport des intensités : 9/6/3/3/1.

Conclusion. — Ces premiers résultats montrent que la condensation des énolates de cétones sur les halogénobenzènes substitués peut constituer une méthode de synthèse simple de divers produits peu accessibles par ailleurs. Nous publierons prochainement d'autres applications de cette réaction dont nous poursuivons l'étude.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

([1]) (*a*) P. Caubère, B. Loubinoux et N. Derozier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 302; (*b*) P. Caubère, G. Guillaumet et M. S. Mourad, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 95; (*c*) P. Caubère et G. Guillaumet (à paraître).
([2]) R.W. Hoffman, *Dehydrobenzene and cycloalkynes*, Verlag Chemie, Academic Press, 1967.
([3]) H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.
([4]) P. Caubère, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3451.
([5]) C. L. Bumgardner et K. G. Mc Daniel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 6821.
([6]) F. A. Bovey, *N. M. R. Data Tables for Organic Compounds*, I, Interscience, 1967, p. 171.
([7]) H. Meyer, *Monatshefte für Chemie*, 27, 1906, p. 43.
([8]) M. Avram et G. D. Mateescu, *Spectrographie infrarouge*, Dunod, Paris, 1970, p. 444.

Laboratoire de Chimie organique I,
Université de Nancy I,
boulevard des Aiguillettes,
C. O. 72,
54000 *Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

[illegible]

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse acide de quelques esters : étude cinétique des effets de sels.* Note (*) de MM. **Jacques Guenzet**, **Mahmoud El Khatib**, Mmes **Aïcha Derdour** et **Karima Ben Menni**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydrolyse acide d'esters simples (acétate d'éthyle, acétate d'isopropyle et formiate d'isopropyle) correspond à un mécanisme bien établi. La connaissance de ce mécanisme nous a permis d'étudier, d'un point de vue cinétique, l'influence de la concentration en sels (LiCl, KCl, $MgCl_2$ et $CaCl_2$) sur la constante expérimentale de vitesse, à diverses concentrations en HCl (0,01, 0,02, 0,05 et 0,10). De manière qualitative, il nous a été possible de mettre en évidence des effets de sels spécifiques (solvatation des cations qui diffère selon la nature du sel). Ces effets sont prépondérants par rapport à l'influence de la force ionique et à la variation de l'activité de l'eau.

L'hydrolyse acide des esters a fait l'objet de nombreuses études [1]. Le mécanisme de cette réaction est bien connu [2] : il dépend de la structure de l'ester [3].

Il nous a paru intéressant d'effectuer une étude cinétique des effets de sels, en ce qui concerne l'hydrolyse acide des esters suivants : acétate d'éthyle, acétate d'isopropyle et formiate d'isopropyle.

En utilisant l'eau comme solvant, la constante cinétique expérimentale k_{ex} est d'ordre 1 par rapport à l'ester [équation des vitesses : $v = k_{ex}$ (ester)]. Elle a pour expression :

$$k_{ex} = k c_{H\oplus} \frac{f_{H\oplus} f_{Ester}}{f_{\neq}} a_{H_2O}, \quad (1)$$

où $f_{\neq}$ est le coefficient d'activité du complexe activé.

TABLEAU I

Influence de (HCl) *sur la constante expérimentale de vitesse d'ordre* 1

$(k_{ex})_a$: constante expérimentale de vitesse pour $CH_3—CO_2C_2H_5$, $t = 45°C$;
$(k_{ex})_p$: constante expérimentale de vitesse pour $CH_3—CO_2—CH(CH_3)_2$, $t = 48°C$;
$(k_{ex})_f$: constante expérimentale de vitesse pour $H—CO_2—CH(CH_3)_2$, $t = 48°C$.

(HCl) (Ml^{-1})	$10^5 (k_{ex})_a$ (s^{-1})	$10^6 (k_{ex})_p$ (s^{-1})	$10^5 (k_{ex})_f$ (s^{-1})
0,021	1,12	7,1	21,4
0,050	2,80	14,7	47,4
0,10	5,3	27,05	104,9
0,30	14	147,6	—

HCl servant de catalyseur (*cf.* tableau I), nous avons étudié les effets de divers sels. Ce travail a été effectué à plusieurs concentrations en HCl. Notre choix s'est porté sur différents chlorures ($MgCl_2$, $CaCl_2$, LiCl et KCl), afin que le cation soit commun (*cf.* tableaux II à V).

TABLEAU II

Influence de ($CaCl_2$) *sur* k_{ex}

($CaCl_2$) (Ml^{-1})	(HCl) = 0,021 Ml^{-1}			(HCl) = 0,050 Ml^{-1}		
	1	2	3	1	2	3
$10^5 (k_{ex})_a$ (s^{-1}).......	1,9	2,4	2,0	3,3	–	3,4
$10^5 (k_{ex})_f$ (s^{-1}).......	18,6	20,9	10,1	30,4	39,6	18,1

TABLEAU III

Influence de (LiCl) *sur* k_{ex}

(LiCl) (Ml^{-1})	(HCl) = 0,050 Ml^{-1}			(HCl) = 0,10 Ml^{-1}		
	1	2	3	1	2	3
$10^5 (k_{ex})_a$ (s^{-1}).......	2,9	3,3	4,3	5,7	6,1	8,9
$10^6 (k_{ex})_p$ (s^{-1}).......	20,8	21,4	25,4	41,6	44,1	46,0
$10^5 (k_{ex})_f$ (s^{-1}).......	51,6	62,8	69,2	60,7	51,1	50,8

TABLEAU IV

Influence de ($MgCl_2$) *sur* k_{ex}

($MgCl_2$) (Ml^{-1})	(HCl) = 0,050 Ml^{-1}			(HCl) = 0,10 Ml^{-1}		
	1	2	3	1	2	3
$10^5 (k_{ex})_a$ (s^{-1}).......	3,9	5,1	4,7	6,5	9,2	10,5
$10^6 (k_{ex})_p$ (s^{-1}).......	25,5	–	–	48,3	–	–

TABLEAU V

Influence de (KCl) *sur* k_{ex}

(KCl) (Ml^{-1})	(HCl) = 0,10 Ml^{-1}				(HCl) = 0,05 Ml^{-1}	
	0,5	1	1,5	2	0,5	1
$10^5 (k_{ex})_a$ (s^{-1}).......	5,8	6,2	6,3	–	3,0	3,4
$10^6 (k_{ex})_p$ (s^{-1}).......	–	33,6	–	41,1	–	20,6
$10^5 (k_{ex})_f$ (s^{-1}).......	–	107,2	–	–	–	45,2

La figure représente les variations de k_{ex} en fonction de (HCl) pour plusieurs sels à concentration donnée ; k_{ex} varie linéairement en fonction de (HCl), et dépend de la nature et de la concentration du sel.

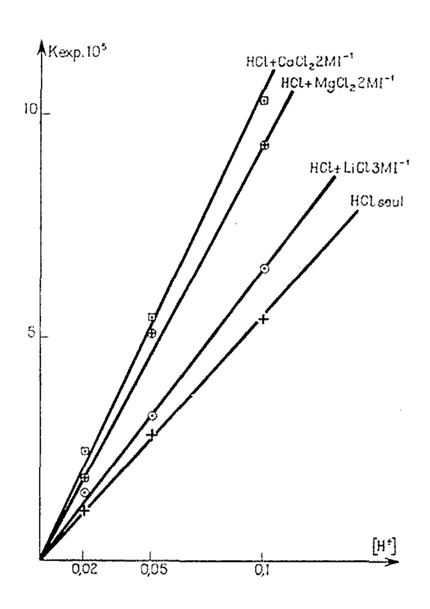
La présence de sels en solution se manifeste de plusieurs manières :

— par la variation de la force ionique du milieu ([4]);

— par la variation de l'activité de l'eau ([5]);

— par l'existence d'effets de sels spécifiques ([6]) dus à l'hydratation des cations (qui dépend de la nature du cation).

La représentation $\log(k_{D,j}/k_{D,j'}) = f(j - j')$ devrait être linéaire [4] si la force ionique était totalement responsable de l'augmentation de k_{ex} ($k_{D,j}$ = constante expérimentale de vitesse correspondant à la constante diélectrique D et à la force ionique j), ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Il n'est donc pas possible d'expliquer la variation de k_{ex} seulement par l'augmentation de la force ionique du milieu. En outre, il est à noter que si nous considérons une force ionique fixe pour plusieurs sels, par exemple : $(CaCl_2) = (MgCl_2) = 1\ Ml^{-1}$, avec $(HCl) = 0{,}050\ Ml^{-1}$,



nous nous apercevons que les valeurs de k_{ex} dépendent de la nature du sel utilisé :

pour $MgCl_2$:

$$(k_{ex})_a = 3{,}9.10^{-5}\ s^{-1}; \quad (k_{ex})_b = 25{,}5.10^{-6}\ s^{-1}; \quad (k_{ex})_f = 40{,}9.10^{-5}\ s^{-1};$$

pour $CaCl_2$:

$$(k_{ex})_a = 2{,}9.10^{-5}\ s^{-1}; \quad (k_{ex})_b = 20{,}8.10^{-6}\ s^{-1}; \quad (k_{ex})_f = 51{,}6.10^{-5}\ s^{-1}.$$

De ces considérations, il s'ensuit donc que nous avons mis en évidence les effets de sels spécifiques dus aux cations, lorsque (sel) n'est pas trop élevée. La figure découle de l'expression (1). La courbe représentative de k_{ex} en fonction de (HCl) est une droite lorsque (HCl) est faible et que a_{H_2O} ne varie pas beaucoup [c'est-à-dire lorsque (sel) n'est pas très grande]. Par contre, lorsque (sel) devient importante, $k_{ex} = f(HCl)$ n'est plus une droite, car l'activité de l'eau a varié de manière notable [a_{H_2O} décroît lorsque (sel) augmente].

Nous avons donc mis en évidence, de manière qualitative, l'influence prépondérante des effets de sels spécifiques sur les variations de k_{ex}, en ce qui concerne la réaction d'hydrolyse acide d'esters (acétate d'éthyle, acétate d'isopropyle et formiate d'isopropyle), à faible acidité. Nous recherchons actuellement à rendre quantitatif ce phénomène, en laissant apparaître les contributions respectives dues à la variation de l'activité de l'eau et aux effets spécifiques, au niveau de la constante expérimentale de vitesse.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) F. A. Long et M. A. Paul, *Chem. Rev.*, 57, 1957, p. 935.

(2) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1953, chap. XIV.

(3) J. N. E. Day et C. K. Ingold, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 1941, p. 686.

(4) J. C. Jungers, *Cinétique chimique appliquée*, Société des Éditions Technip, Paris, 1958.

(5) F. Coussemant, M. Hellin et B. Torck, *Les fonctions d'acidité et leurs utilisations en catalyse acidobasique*, 1969, Gordon et Breach, Sc. Publ. Inc., New-York.

(6) B. Tchoubar, *Les effets de sels en Chimie organique*, Conférence Société Chimique de France; A. Skrobek et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 80; R. Corriu et J. Guenzet, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6083.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences,
Université d'Oran ès-Senia,
République Algérienne.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Analyse conformationnelle de l'hormone hypothalamique TRF de libération de la thyréostimuline.* Note (*) de

M. **Jacques Belle**, Mlles **Martine Montagut** et **Anne-Marie Bellocq**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'hormone hypotalamique TRF de libération de la thyréostimuline est un tripeptide dont la séquence L-pyroglutamyl-L-histidyl-L-prolinamide à été récemment découverte [(1), (2)].

La recherche de corrélations entre l'activité biologique des systèmes peptidiques et leur structure explique la tendance marquée qui se manifeste depuis quelques années vers une analyse de plus en plus précise de la conformation de ces molécules. La connaissance de la conformation du TRF devrait constituer un élément essentiel pour élucider son mécanisme d'action ou prévoir son site actif. Nous avons abordé l'étude de sa structure moléculaire par un calcul conformationnel simple et par deux méthodes expérimentales : la spectroscopie de vibration et la résonance magnétique nucléaire (8). Dans cette Note, nous rapportons les résultats obtenus par le calcul.

Analyse conformationnelle. — L'analyse conformationnelle du TRF que nous avons effectuée a consisté à rechercher, en utilisant un potentiel de sphères dures (3), les conformations stériquement permises et à sélectionner parmi ces dernières celles stabilisées par liaison hydrogène. Cette approche bien que très approximative de la conformation se justifie dans le cas du TRF en tenant compte de l'encombrement et de la nature de ses chaînes latérales. La présence des trois cycles volumineux contigus dans la molécule doit diminuer considérablement son espace conformationnel. De plus, les substituants latéraux du TRF ne sont pas inactifs; ils portent des centres accepteur et donneur de proton susceptibles d'interagir entre eux ou avec l'enchaînement peptidique.

La méthode des sphères dures, en assimilant les atomes à des sphères incompressibles, amène à délimiter sur la carte conformationnelle des domaines stériquement permis. Toutefois, cette méthode très simple dans son principe ne fournit aucune indication sur les stabilités relatives des

conformères possibles. Une telle information ne peut être atteinte qu'en ayant recours à un calcul énergétique. Afin de tenir compte des interactions entre dipôles, l'énergie conformationnelle du TRF est exprimée comme une somme d'interactions non liées et électrostatiques, évaluées respectivement à l'aide d'un potentiel 6-12 de Lennard-Jones et d'une loi coulombienne. Les paramètres utilisés dans ce calcul sont pris dans les références ([4]), ([5]) et ([6]).

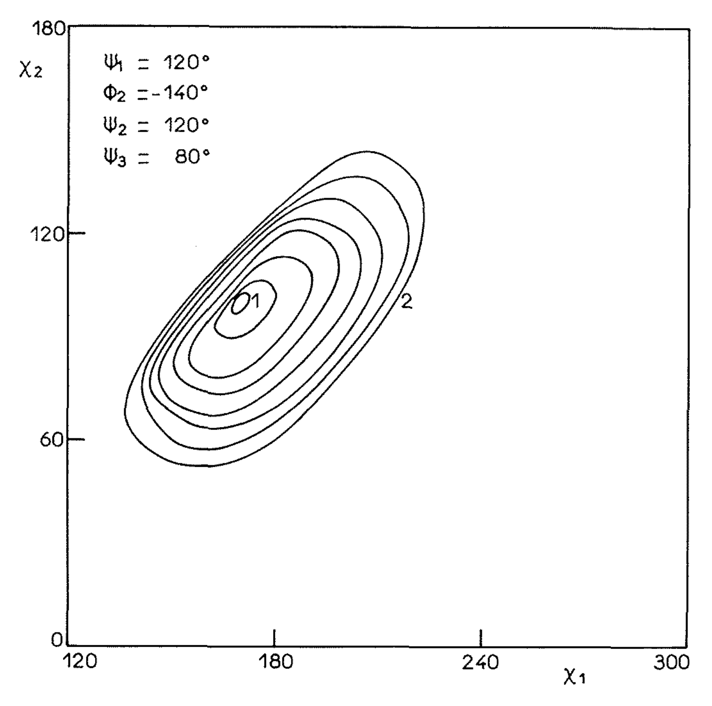


Fig. 1. — Carte d'énergie conformationnelle du TRF dans le plan $\chi_1 - \chi_2$. Courbes d'isoénergie par rapport au minimum global pris comme zéro.

La géométrie du TRF est définie par six paramètres : les quatre angles de rotation Φ_i, ψ_i autour des liaisons $N-C_\alpha$ et $C_\alpha-C'$ et les deux angles de rotation χ_1 et χ_2 autour de la chaîne latérale du résidu histidyle. La rigidité des cycles pyrrolidone et pyrrolidine impose une valeur déterminée aux angles dièdres Φ_1 et Φ_3 des résidus pyroglutamyle et prolyle [$\Phi_1 = +120°$, $\Phi_3 = -76°$ ([7])]. Par ailleurs, la liaison peptidique formée par l'histidine et la proline est fixée dans la configuration *trans*; en effet, l'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire du TRF montre que seul ce conformère existe en solution aqueuse ([8]).

Résultats et discussion. — Les diverses structures examinées sont engendrées par variations successives des angles conformationnels de quantités données, choisies en fonction des déplacements des cycles qui en

résultent. Les pas associés aux angles ψ_1, Φ_2, ψ_2, χ_1 et χ_2 sont respectivement de 60, 20, 20, 60 et 120°.

Le calcul et la comparaison de 121 distances interatomiques du TRF avec les distances de contact correspondantes ([3]), permettent de délimiter des domaines (Φ, ψ) stériquement permis. Ainsi, les conformations que peut adopter le résidu histidyle se situent à l'intérieur d'une zone définie par $\Phi_2 = -160$ à $-80°$ et $\psi_2 = +80$ à $+100°$, c'est-à-dire dans une zone

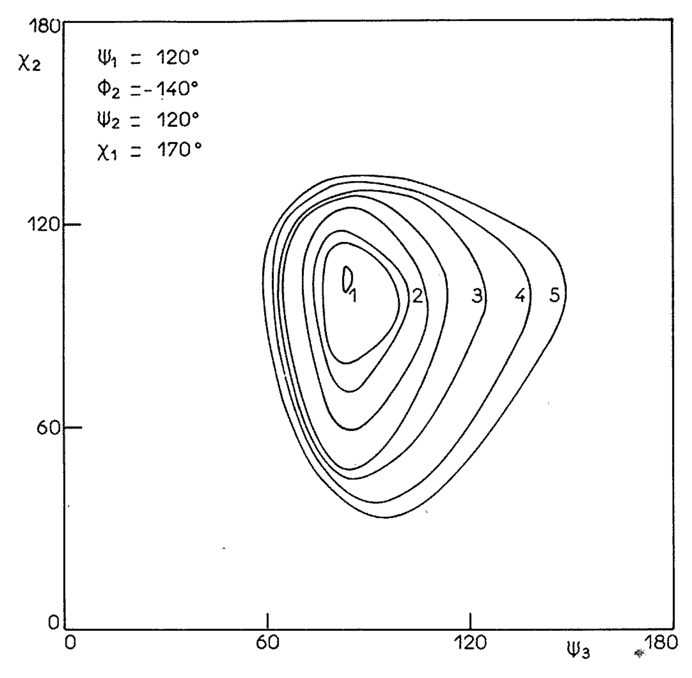


Fig. 2. — Carte d'énergie conformationnelle du TRF dans le plan $\chi_2 - \psi_3$. Courbes d'isoénergie par rapport au minimum global pris comme zéro.

proche de la région β ([6]); les deux arrangements $\chi_1 = 180°$, $\chi_2 = 0$ ou 240° de sa chaîne latérale se trouvent favorisés. Enfin, les deux positions du cycle pyrrolidone $\psi_1 = +120$ et $-180°$ sont compatibles avec les conditions imposées. Ces dispositions stériquement satisfaisantes permettent l'établissement de liaisons hydrogène entre les résidus histidyle et prolinamide.

Dans une deuxième étape, l'énergie des conformères localisés dans une région plus grande que celle précédemment établie a été calculée. Les figures 1 et 2 représentent l'énergie conformationnelle du TRF dans les plans $\chi_1 - \chi_2$ et $\chi_2 - \psi_3$; aux conformations les plus stables correspond une énergie électrostatique négative résultant de forces attractives entre, d'une part, l'atome d'hydrogène du groupement amide terminal et l'oxy-

gène du carbonyle appartenant au résidu histidyle et, d'autre part, ce même carbonyle et le groupement NH imidazolique. Le calcul de la forme tautomère du TRF dans laquelle le proton imidazolique occupe la position N_{ε_2} conduit à la même conformation.

L'arrangement spatial du résidu histidyle dans le TRF, $\Phi_2 = -140^o$, $\psi_2 = +120^o$ est semblable à celui qu'il adopte dans certaines protéines contenant la séquence His-Pro, et dont la structure est connue par cristallographie [10]. Les conformations de l'histidine dans ces protéines se placent presque toutes à l'intérieur de la zone déterminée par la méthode des sphères dures. Cette observation reflète l'importance de l'effet stérique dans la structure de ces molécules.

Le cycle imidazolique est, dans la zone conformationnelle la plus favorisée, presque perpendiculaire au plan passant par les atomes C_α, C_β, C_γ ($\chi_1 = 170^o$, $\chi_2 = 100^o$). Cette orientation est en excellent accord avec les résultats de calculs conformationnels de résidus possédant des atomes en position δ [11].

Conclusion. — Dans ce calcul, de nombreuses approximations simplificatrices ont été introduites et de nombreux facteurs négligés; en particulier, l'interaction de la molécule avec le solvant a été totalement ignorée. Toutefois, l'intérêt de cette étude apparaît lors de l'analyse et de la sélection des conformations déduites de l'expérience [8].

(*) Séance du 24 juillet 1972.

(1) K. Folkers, F. Enzmann, J. Boler, C. Y. Bowers et A. V. Schally, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 37, 1969, p. 123.
(2) R. Burgus, T. F. Dunn, D. Desiderio et R. Guillemin, *Comptes rendus*, 269, série D, 1969, p. 1870.
(3) S. J. Leach, G. Nemethy et H. A. Scheraga, *Biopolymers*, 4, 1966, p. 369.
(4) G. Del Re, B. Pullman et T. Yonezawa, *Biochim. Biophys. Acta*, 75, 1963, p. 153.
(5) C. P. Smyth, *Dielectric behavior and structure*, Mc Graw-Hill, New-York, 1955, p. 244.
(6) Ooi et Sheraga, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 4410.
(7) T. Matsuzaki et Y. Iitaka, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 507.
(8) J. C. Boilot, *Thèse*, Bordeaux, 1972.
(9) I.U.P.A.C.-I.U.B., Commission of Biochemical Nomenclature, *Biochemistry*, 9, 1970, p. 3471.
(10) M. Maigret, B. Pullman et J. Caillet, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 40, 1970, p. 808.
(11) P. K. Ponnuswamy et V. Sasisekharan, *Int. J. of Protein. Res.*, 3, 1971, p. 9.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33400 *Talence,*
Gironde.

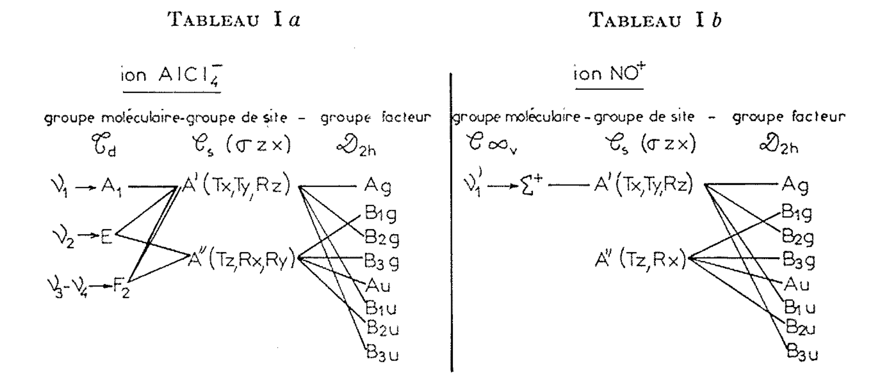
NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

SPECTROCHIMIE. — *Étude du cristal de chloroaluminate de nitrosyle par spectroscopie Raman.* Note (*) de MM. **Pierre Barbier**, **Gaëtan Mairesse**, **Francis Wallart** et **Jean-Pierre Wignacourt**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude du spectre Raman d'un monocristal de $NOAlCl_4$ à différentes températures a permis de choisir le groupe d'espace P *nma* et de proposer une représentation de la maille. Au cours du refroidissement du cristal on observe une déformation progressive de l'édifice $AlCl_4^-$.

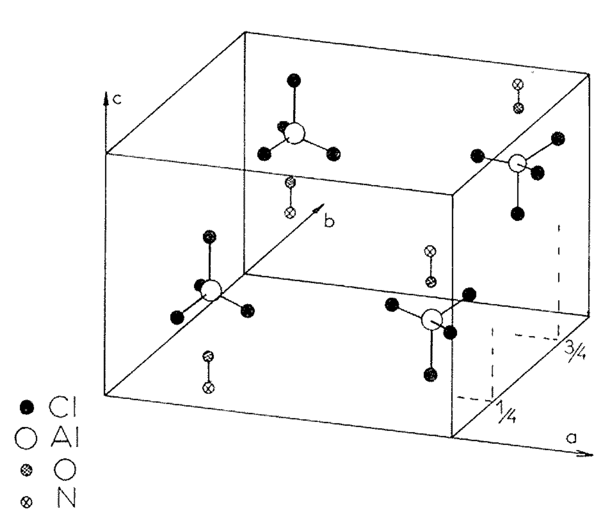
Dans une Note précédente [1] nous avons précisé la méthode d'obtention de monocristaux de $NOAlCl_4$ et leur caractérisation radiocristallographique : $NOAlCl_4$ cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres $a = 10{,}427$, $b = 7{,}060$, $c = 9{,}464$ contenant quatre motifs par maille élémentaire.

Tableau I *a* — Tableau I *b*



Une indétermination subsistait sur le choix du groupe d'espace : P *na* 2_1 (C_{2v}^9) ou P *nma* (D_{2h}^{16}) qui donnent tous deux les mêmes conditions d'extinction sur les indices *hkl*. Cette indétermination a été levée en étudiant le profil de la raie de vibration de l'ion NO^+. L'affinement des raies Raman obtenu en travaillant à la température de 80 K permet d'observer seulement deux composantes fines à 2 243 et 2 246 cm^{-1}. Cet effet n'est compatible qu'avec le groupe facteur D_{2h}, ce qui exclut la possibilité du choix de P *na* 2_1 qui entraînerait un éclatement de cette vibration en quatre modes actifs en diffusion Raman.

Dans le groupe d'espace P *nma*, pour respecter la symétrie tétraédrique caractéristique de l'ion $AlCl_4^-$ [(2) à (6)], les atomes d'aluminium doivent occuper des sites *c* (7) de multiplicité 4 et de symétrie C_s; les atomes de chlore se placent pour huit d'entre eux dans des sites *c* et huit autres dans des sites *d* de position générale. Cela entraîne les corrélations décrites dans le tableau I *a*. Pour les groupements NO^+, le dénombrement des modes externes et l'éclatement de la vibration Σ^+ en deux composantes



Maille de $NOAlCl_4$.

ne laisse comme possibilité que des sites de symétrie C_s (tableau I *b*). Ces observations nous permettent de proposer un modèle de la maille cristalline (*fig.*).

Avant d'étudier l'évolution des profils de bandes du monocristal en fonction de la température, il nous a paru nécessaire de reprendre le spectre du composé à l'état fondu. Dans ces conditions, le groupement $AlCl_4^-$ se comporte comme un édifice tétraédrique.

Par contre, en phase solide, l'étude du monocristal orienté par cliché de Laüe montre une modification du profil et de la polarisation des raies correspondant aux modes de vibration E et F_2 (tableau II).

Leurs éclatements ainsi que leurs glissements (très importants pour la ν_3) en fonction de l'abaissement de température laissent supposer que la maille cristalline subit une contraction très anisotrope suivant la direction de l'axe *c*, qui produit des tensions provoquant une désagrégation du cristal vers 190 K. Néanmoins l'absence de discontinuité dans l'évolution des spectres de basse fréquence ne permet pas d'envisager un changement de structure cristalline. La contraction de la maille suivant *c* qui s'accompagne d'un rapprochement des ions NO^+ et $AlCl_4^-$ doit entraîner

TABLEAU II

		Nos valeurs		Gerding et Houtgraaf	
		Solide (198 K)	Fondu (470 K)	Solide (298 K)	Fondu (470 K)
$AlCl_4^-$	ν_1 (A_1)...	359	356 P	356	349
	ν_2 (E)....	133	131 dp	132	–
	ν_3 (F_2)....	482	482 (large) dp	460-476	450 à 539
	ν_4 (F_2)....	203 à 228	160 à 235 dp	167	182
				549	–
NO^+.	ν'_1 (Σ^+)...	2 246	2 228 P	2 236	–

une modification de l'angle Cl-Al-Cl pour les trois atomes de chlore voisins de NO^+. L'édifice tétraédrique devient alors pyramidal, l'axe C_3 passant par le chlore inchangé, l'aluminium et le groupement NO^+.

D'après les tables de corrélation (tableau I) on prévoit onze bandes de vibrations externes qui doivent se dédoubler, en diffusion Raman, par couplage intermoléculaire; cinq sont attribuables à des modes de libration et six à des modes de translation.

TABLEAU III

Attribution des raies Raman à 80 K.

Modes internes

fréquences	356	140-145 - 153-162	210 - 218 - 233	480-485-501-504-519-528	2243-2246
attribution	ν_1	ν_2	ν_4	ν_3	ν'_1
molécule isolée	A_1	E	F_2	F_2	Σ^+
effet de site	A'	A'' ; A'	A'' ; A' ; A'	A' ; A' ; A''	A'
couplage intermoléculaire	A_g B_{2g}	B_{1g} B_{3g} ; A_g B_{2g}	B_{1g} B_{3g} ; A_g B_{2g} ; A_g B_{2g}	A_g B_{2g} ; B_{2g} A_g ; B_{2g} B_{3g}	B_{2g} A_g

Modes externes

fréquences	37-41	48-52	58-62	64-68	76	81-85	98	104-108	118-122	179	264
attribution $A = NO^+$ $B = AlCl_4^-$	T_A	R_B	R_A	R_A	T_B	T_A	R_B	T_A	T_B	T_B	R_B

Parmi ces modes externes nous avons pu sans difficultés assigner ceux correspondant à l'ion NO^+ en comparant le spectre de $NOAlCl_4$ à celui de $NOGaCl_4$ ([8]).

L'étude conjointe du taux de dépolarisation des raies et de leur glissement en fonction de la température nous conduit à proposer pour la totalité des modes les attributions qui sont reportées dans le tableau III.

En conclusion, la spectroscopie Raman nous a permis de choisir le groupe spatial P *nma* pour le chloroaluminate de nitrosyle. Les corrélations entre groupe moléculaire, groupe de site et groupe facteur, ainsi que les profils des raies observées nous amènent à proposer un modèle de la maille. Le groupement NO^+, d'électronégativité nettement plus élevée que celle des ions alcalins, entraîne une déformation de l'ion $AlCl_4^-$ qui s'accentue avec l'abaissement de température.

(*) Séance du 31 juillet 1972.

(1) P. Barbier, G. Mairesse et J. P. Wignacourt, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 403.
(2) H. Gerding et H. Houtgraaf, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 72, 1953, p. 21.
(3) D. E. H. Jones et J. L. Wood, *Spectrochimica Acta*, 23 A, 1967, p. 2695.
(4) S. J. Cyvin, P. Klaboc, P. Rytter et H. A. Oyes, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 2776.
(5) G. Tosi, G. Mamantov et G. M. Begun, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 6, 1970, p. 553.
(6) P. H. Bradley, P. N. Brier et D. E. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, p. 1397.
(7) *International tables for X-Ray Crystallography.*
(8) Résultats à paraître.

P. B., G. M. et J. P. W. :
Laboratoire de Chimie minérale I C.8;
F. W. : *Laboratoire de Spectroscopie Raman C.5, Université des Sciences et Techniques de Lille,*
B. P. nº 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et conformation du parabromobenzoate du tétrahydro*-1.2.3.4 *phénanthrol*-9. Note (*) de MM. **Alain Courtois**, **Jean Protas**, **Jean-Jacques Brunet** et **Paul Caubère**, présentée par M. Jean Wyart.

Le parabromobenzoate du tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrol-9 cristallise dans l'holoédrie du système triclinique avec $a = 7{,}977$ Å, $b = 11{,}680$ Å, $c = 10{,}018$ Å, $\alpha = 76°50'$, $\beta = 110°5'$, $\gamma = 93°20'$. La structure, résolue par méthode directe de détermination des phases, permet d'identifier sans ambiguïté l'alcool aromatique obtenu par condensation en milieu aprotique de l'énolate de la phénylméthylcétone sur le chloro-1 cyclohexène en présence de bases et de proposer un mécanisme de la réaction.

La condensation en milieu aprotique de l'énolate de la phénylméthylcétone sur le chloro-1 cyclohexène en présence de bases conduit ([1]) notamment à un alcool aromatique. Cet alcool ne présente pas les caractéristiques spectrales des alcools généralement obtenus par ce type de réaction ([1]). L'analyse quantitative, les spectres infrarouge et RMN de cet alcool permettent d'envisager les deux isomères suivants :

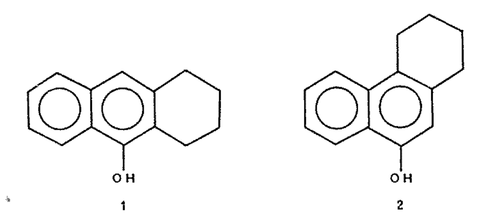


Fig. 1

La synthèse de **2** et surtout de **1** à l'état pur, n'est pas aisée [([2]), ([3])]. De plus, ces deux composés, ainsi que leurs dérivés, ne sont pas suffisamment bien décrits [([2]), ([4])] pour identifier l'isomère obtenu. Nous avons donc préparé un monocristal du parabromobenzoate correspondant et étudié sa structure cristalline par diffraction des rayons X. Le paragraphe suivant résume l'étude expérimentale :

Le groupe spatial est $P\bar{1}$ ($Z = 2$), les paramètres cristallins : $a = 7{,}977$, $b = 11{,}680$, $c = 10{,}018$ Å, $\alpha = 76°50'$, $\beta = 110°5'$, $\gamma = 93°20'$ ($V = 853{,}6$ Å^3 ; $d_c = 1{,}48$ g/cm^3). L'enregistrement a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique à trois cercles (rayonnement : CuK_α; 1912 réflexions observées). Les intensités ont été corrigées des phénomènes

TABLEAU

Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope défini par la relation $T_j = \exp[-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl)]$

(L'écart-type $10^4 \sigma$ sur les coordonnées figure entre parenthèses)

Atomes	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br.......	—0,0329 (2)	—0,0004 (1)	0,3181 (1)	0,0484	0,0165	0,0175	—0,0111	0,0414	—0,0078
CP 1.....	0,1918 (11)	0,1810 (8)	0,9592 (9)	0,0233	0,0087	0,0133	—0,0080	0,0206	—0,0039
CP 2.....	0,2750 (12)	0,0810 (9)	0,0541 (10)	0,0196	0,0112	0,0161	—0,0026	0,0154	—0,0078
CP 3.....	0,2061 (13)	0,0232 (9)	0,1629 (9)	0,0262	0,0101	0,0129	—0,0005	0,0160	—0,0053
CP 4.....	0,0567 (12)	0,0730 (8)	0,1689 (8)	0,0303	0,0105	0,0113	—0,0113	0,0211	—0,0097
CP 5.....	—0,0277 (13)	0,1723 (9)	0,0751 (11)	0,0254	0,0101	0,0168	—0,0056	0,0196	—0,0052
CP 6.....	0,0399 (12)	0,2275 (8)	0,9688 (10)	0,0237	0,0101	0,0180	—0,0046	0,0223	—0,0070
C........	0,2601 (13)	0,2468 (9)	0,8404 (12)	0,0195	0,0100	0,0178	0,0050	0,0106	0,0003
O 1......	0,4113 (8)	0,1988 (7)	0,8488 (7)	0,0215	0,0127	0,0204	—0,0004	0,0229	—0,0018
O 2......	0,1847 (9)	0,3290 (8)	0,7520 (9)	0,0251	0,0150	0,0275	0,0087	0,0320	0,0127
C 1......	0,5291 (19)	0,1877 (11)	0,4057 (11)	0,0391	0,0173	0,0160	—0,0166	0,0253	—0,0146
C 2......	0,6115 (17)	0,2520 (15)	0,2931 (13)	0,0341	0,0229	0,0227	—0,0157	0,0337	—0,0184
C 3......	0,7788 (17)	0,3089 (14)	0,3539 (14)	0,0413	0,0223	0,0247	—0,0228	0,0437	—0,0199
C 4......	0,7721 (13)	0,3952 (9)	0,4469 (10)	0,0252	0,0116	0,0165	—0,0040	0,0244	—0,0025
C 5......	0,7910 (12)	0,4991 (9)	0,6895 (12)	0,0211	0,0102	0,0227	—0,0044	0,0210	—0,0090
C 6......	0,8157 (15)	0,5466 (11)	0,8092 (15)	0,0242	0,0120	0,0285	—0,0016	0,0228	—0,0120
C 7......	0,7308 (14)	0,4948 (10)	0,9125 (13)	0,0241	0,0140	0,0239	0,0037	0,0159	—0,0139
C 8......	0,6216 (13)	0,4010 (10)	0,8918 (11)	0,0202	0,0123	0,0180	0,0037	0,0144	—0,0083
C 9......	0,4874 (11)	0,2564 (8)	0,7403 (9)	0,0195	0,0113	0,0158	—0,0016	0,0216	—0,0004
C 10.....	0,4637 (11)	0,2062 (10)	0,6251 (11)	0,0192	0,0127	0,0162	—0,0027	0,0171	—0,0045
C 11.....	0,5570 (12)	0,2519 (9)	0,5272 (10)	0,0181	0,0110	0,0141	—0,0032	0,0121	—0,0016
C 12.....	0,6653 (11)	0,3464 (8)	0,5475 (9)	0,0168	0,0103	0,0121	0,0019	0,0106	0,0004
C 13.....	0,6821 (11)	0,4009 (8)	0,6660 (10)	0,0150	0,0090	0,0156	0,0019	0,0099	—0,0009
C 14.....	0,5954 (11)	0,3521 (9)	0,7689 (10)	0,0153	0,0104	0,0145	—0,0004	0,0117	—0,0022

de Lorentz-polarisation. La structure a été déterminée par une méthode directe de calcul des phases [(5), (6), (7)]. Le facteur résiduel final, avec agitation thermique anisotrope, est R = 0,078.

La figure 2, projection de la molécule sur le plan phénanthrénique, indique les distances interatomiques en angströms. Les écarts-type sur

Fig. 2

Fig. 3

ces valeurs varient entre 0,01 et 0,02 Å. Les angles de liaisons sont conformes aux valeurs correspondant aux orbitales hybrides sp^2 et sp^3 des atomes de carbone. Les écarts-type sur les angles sont de l'ordre de 1°.

Les deux noyaux benzéniques de la partie phénanthrénique définissent un plan à 0,04 Å près. Les atomes C 1, C 2 et C 4 sont eux-mêmes dans ce plan à 0,1 Å près; l'atome C 3 est à 0,56 Å de ce plan donnant au cycle non aromatique une forme plane (C 1, C 2, C 4, C 11, C 12) comportant un coin relevé (C 3).

Les atomes du groupement parabromobenzoate se situent dans un plan formant un angle de 78° avec le plan phénanthrénique défini plus haut. Le noyau benzénique est plan à 0,005 Å près. Les atomes C et Br sont dans ce plan respectivement à 0,01 et 0,05 Å près. Les atomes C, O 1, O 2 et C 9 définissent un plan (à 0,007 Å près) formant un angle inférieur à 5° avec le plan du noyau benzénique.

La détermination de la structure cristalline par diffraction X établit sans ambiguïté la conformation du parabromobenzoate du tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrol-9. Cette conformation permet d'interpréter complètement les spectres infrarouge et RMN de l'alcool et de proposer le mécanisme de formation indiqué à la figure 3.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

(1) P. Caubère et J. J. Brunet, *Tetrahedron* (sous presse).
(2) R. T. Arnold, J. S. Bucklet et R. M. Dodson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3153.
(3) N. P. Buu-Hoï, J. C. Perche et G. Saint-Ruf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 627.
(4) V. Braun et Bayer, *Chem. Ber.*, 58, 1925, p. 2675.
(5) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 91.
(6) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 274.
(7) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A 27, 1971, p. 368.

A. C. et J. P. :
Laboratoire de Cristallographie,
Équipe de recherche
associée au C. N. R. S.;

J. J. B. et P. C. :
Laboratoire de Chimie organique I,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 72,
54000 *Nancy*-01,
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation de corps très voisins par chromatographie d'échange d'ions : Variation de l'enrichissement au cours de la montée en régime dans le cas du développement par déplacement.* Note (*) de M. **Patrick Conrard**, présentée par M. Gaston Charlot.

La connaissance de la variation de l'enrichissement en fonction du nombre de transferts d'un développement par déplacement est fondamentale pour la prévision des conditions de production.

En se basant sur les résultats fournis par la simulation du développement sur calculatrice numérique, une relation approchée est proposée et discutée.

La séparation préparative d'espèces très voisines sur colonnes de résines échangeuses d'ions peut être aisément réalisée par la technique du développement par déplacement ([1]).

On sait que dans ce cas la répartition des espèces à l'état stationnaire peut être prévue grâce à la théorie des plateaux ([2]).

Si x est la fraction molaire dans un plateau de l'ion le plus fixé, x_0 sa fraction molaire dans le mélange initial et p le numéro du plateau (compté à partir de celui pour lequel $x = x_0$, positivement dans le sens des x croissants), on a

(1)
$$x = \frac{1}{1 + \frac{1 - x_0}{x_0} \exp - 2 p \varepsilon},$$

avec $\varepsilon = K - 1$, K étant la constante d'équilibre de l'échange mis en œuvre dans la séparation.

Le milieu de la bande est défini par son abscisse

(2)
$$M = \frac{1}{2 \varepsilon} \ln \frac{1 - x_0}{x_0} \frac{\text{sh}\, \varepsilon P x_0}{\text{sh}\, \varepsilon P (1 - x_0)},$$

P étant le nombre total de plateaux. [La relation (2) se déduit simplement de celle proposée dans ([2]) et présente l'avantage d'être plus symétrique.]

En production la technique du développement par déplacement se présente de la manière suivante : on déplace la bande jusqu'à obtenir un certain enrichissement, puis on prélève une quantité convenable du mélange enrichi à une extrémité de la bande, au titre désiré, et une quantité équivalente de mélange appauvri à l'autre extrémité (de telle sorte que la composition moyenne x_0 reste inchangée).

On injecte ensuite, dans la bande, au point où $x = x_0$ une quantité de mélange initial égale à la quantité prélevée et on déplace à nouveau la bande jusqu'à ce que l'on ait atteint à nouveau le profil initial. Il est alors possible de recommencer un nouveau prélèvement et ainsi de suite.

La connaissance de la variation de l'enrichissement au cours du développement est fondamentale pour prévoir le déplacement nécessaire entre deux prélèvements.

Nous définirons l'enrichissement dans un plateau par l'expression

$$E = \frac{x - x_0}{x_0 (1 - x_0) \varepsilon}.$$

En effet, l'introduction de $1 - x_0$ permet d'avoir identité au signe près entre l'enrichissement calculé pour un constituant du mélange et pour l'autre. De plus, cette expression permet d'obtenir des résultats ne dépendant pas de ε.

L'enrichissement d'une zone située entre les plateaux i et j est

$$E_{ij} = \int_i^j \frac{x - x_0}{x_0 (1 - x_0) \varepsilon} dP.$$

La connaissance de la répartition des espèces à l'état stationnaire permet de calculer l'enrichissement limite total de la zone enrichie ($x > x_0$) :

$$E_l = \int_0^{\frac{P}{2}+M} \frac{x - x_0}{x_0 (1 - x_0) \varepsilon} dP,$$

en remplaçant x par son expression et en intégrant, on obtient

(3) $$E_l = \frac{\frac{P}{2} + M}{x_0 \varepsilon} - \frac{1}{2 \varepsilon^2 x_0 (1 - x_0)} \ln \frac{x_e}{x_0},$$

x_e étant la fraction molaire de l'ion le plus fixé dans le plateau extrême de la zone enrichie.

Hors de l'état stationnaire, il ne paraît pas aisé de calculer l'enrichissement d'une manière purement théorique.

Par contre, la simulation sur calculatrice numérique ([3]), qui permet de connaître la répartition des espèces à tout moment du déplacement, rend possible le calcul de l'enrichissement.

Nous avons donc effectué un grand nombre de simulations, dans le domaine suivant :

$$0{,}001 \leq \varepsilon \leq 0{,}1; \quad 0{,}02 \leq x_0 \leq 0{,}8; \quad 20 \leq P \leq 320$$

et nous avons essayé d'en déduire une loi générale de variation de l'enrichissement avec la longueur déplacée t mesurée en nombre de plateaux.

Si la courbe $E = f(t)$ (*fig.* 1) ne peut se représenter à l'aide d'une équation algébrique simple l'examen de la courbe $dE/dt = f(t)$ (*fig.* 2) conduit à lui attribuer une équation de la forme

(4) $$\frac{dE}{dt} = \frac{\alpha}{1 + \left(\frac{t}{\beta}\right)^2};$$

or, dans tous les cas, $dE/dt = 1$ au début du déplacement ($t = 0$), ce qui entraîne $\alpha = 1$.

Par ailleurs, pour $t = 0$, $E = 0$ et lorsque $t \to \infty$, $E \to E_l$, l'intégration de (4) conduit à

$$E = \frac{2 E_l}{\pi} \operatorname{Arc\,tg} \frac{\pi t}{2 E_l}, \tag{5}$$

E_l étant donné par (3) et à

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\pi t}{2 E_l}\right)^2}. \tag{6}$$

La concordance est excellente entre les résultats obtenus grâce à ces deux relations et ceux de la simulation. L'écart entre les deux valeurs trouvées n'est jamais supérieur à la valeur de l'enrichissement dans le plateau extrême de la bande, ce qui est tout à fait acceptable.

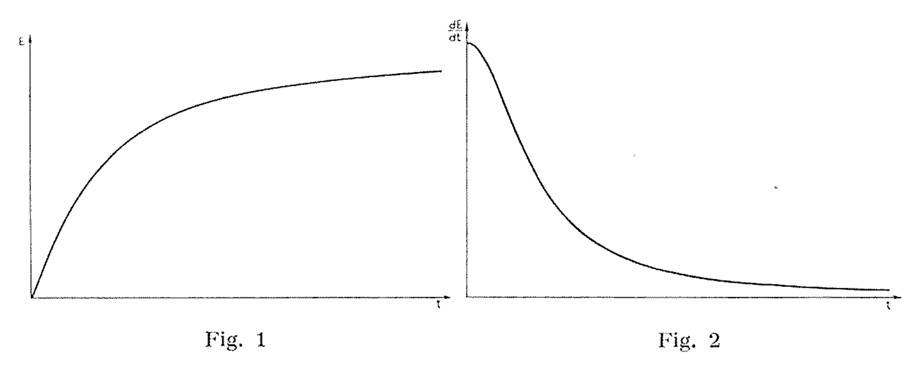


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Évolution de l'enrichissement E avec le déplacement.

Fig. 2. — Évolution de l'enrichissement marginal dE/dt avec le déplacement.

Application. — On considère généralement que l'état stationnaire est atteint lorsque le profil de la bande semble ne plus évoluer à la précision des analyses si l'on déplace celle-ci de une fois sa longueur. Cette définition manque par trop de rigueur pour peu que la bande n'évolue plus que très lentement. La connaissance de l'enrichissement permet d'aborder le problème différemment et d'une manière rigoureuse.

On dira que l'état stationnaire est atteint à δ près si l'enrichissement de la bande est tel que

$$\delta = \frac{E_l - E}{E_l},$$

on déduit alors de (5) :

$$t = \frac{2 E_l}{\pi \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \delta}$$

soit, si δ est petit,

$$t = \frac{4\,E_l}{\pi^2\,\delta}. \tag{7}$$

Si nous considérons comme état stationnaire celui défini par la relation proposée par Coursier et Huré ([4]) et Trémillon ([5]), $l = l_0/\varepsilon$, l étant la longueur du déplacement et l_0 la longueur de la bande, qui devient ici, avec nos notations $t = P/\varepsilon$, et que nous l'appliquons à une bande de 250 plateaux avec $\varepsilon = 0{,}05$, $x_0 = 0{,}1$ on trouve que ce parcours correspond à $\delta = 0{,}3$.

La bande n'est qu'à 70 % de son enrichissement total.

Ceci montre combien il faut être prudent lorsqu'on applique des résultats théoriques valables seulement à l'état stationnaire à un front expérimental qui paraît ne plus évoluer et qui, en réalité, évolue mais trop lentement pour qu'un faible déplacement de la bande fasse varier les concentrations de façon appréciable au point de vue analytique.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

([1]) B. Trémillon, *Les séparations par les résines échangeuses d'ions*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

([2]) P. Conrard et M. Caude, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 764.

([3]) P. Conrard et M. Caude, *Chim. et Ind.*, 109, 1971, p. 2431.

([4]) J. Coursier et J. Huré, *Anal. Chim. Acta*, 18, 1958, p. 272.

([5]) B. Trémillon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 508.

Laboratoire de Chimie analytique,
École Supérieure
de Physique et de Chimie
de Paris,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les bromoaluminates alcalins. Caractérisation et mise en évidence de deux variétés du sel de potassium.* Note (*) de MM. **Bernard Vandorpe** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Champetier.

Les bromoaluminates $MAlBr_4$ (M = Li, Na et K) ont été synthétisés à partir du mélange des bromures et caractérisés par diffraction X. Alors que $LiAlBr_4$ et $NaAlBr_4$ ne possèdent apparemment qu'une seule forme cristalline, deux variétés allotropiques cristallisées ont été trouvées pour $KAlBr_4$. Ces produits, très sensibles à l'humidité, se dégradent selon une réaction inverse de formation.

De nombreux travaux portant sur le tracé des diagrammes binaires $AlBr_3$-MBr (M = Li, Na et K) et ternaires $AlBr_3$-MBr-solvant, ont montré l'existence de combinaisons définies entre les bromures (MBr, x $AlBr_3$) (x = 1-2-3,5).

Les caractérisations des sels MBr, x $AlBr_3$ en tant que tels sont pratiquement inexistants, trois auteurs seulement ont apparemment isolé des composés $MAlBr_4$ et n'en donnent que des dosages [([1]), ([2]), ([3])].

L'étude précédemment effectuée lors de la synthèse de $NOAlBr_4$ ([4]) avait conduit par réaction avec KBr et NaBr aux composés $KAlBr_4$ et $NaAlBr_4$. Il nous a semblé intéressant d'entreprendre la caractérisation systématique des combinaisons MBr, x $AlBr_3$ et dans un premier temps nous avons plus particulièrement retenu les bromoaluminates $MAlBr_4$ (M = Li, Na et K).

La réaction de synthèse s'écrit d'une manière très générale :

$$AlBr_3 + MBr \rightarrow MAlBr_4. \qquad \text{(I)}$$

La fusion directe dans des bromures dans le rapport 1/1, conduit dans tous les cas aux composés recherchés (dosages, tableau I) mais la qualité du produit est très sensible à une surchauffe éventuelle, la souplesse opératoire fait défaut et les quantités obtenues en une seule opération sont limitées à quelques grammes de produits.

Pour remédier à ces inconvénients, nous avons tenté les synthèses en milieu solvant, en utilisant le benzène, le bromobenzène et le bromure d'éthyle, proposés comme solvants de $AlBr_3$. Leur utilisation devait par réaction de $AlBr_3$ soluble avec MBr insoluble, permettre d'obtenir les bromoaluminates comme semblaient l'indiquer les diagrammes. L'appareillage utilisé permet la filtration et l'élimination des solvants à l'abri de l'humidité.

En présence de C_6H_6, la réaction est lente et nécessite plusieurs jours. La coloration noire qui se développe alors indique une dégradation et le résidu obtenu est toujours un mélange de $MAlBr_4$ et MBr comme le montrent les dosages et les spectres X. Avec C_6H_5Br, la réaction (I) entraîne

la précipitation du bromoaluminate de pureté satisfaisante (tableau I), partiellement soluble. La solubilité de $MAlBr_4$ dans C_2H_5Br est plus grande, aussi la disparition de la phase insoluble MBr permet de suivre l'avancement de la réaction. L'élimination du solvant, nettement plus difficile dans le cas de C_6H_5Br (155°C) que pour C_2H_5Br (38°C) nous fait préférer le second d'autant plus qu'un contact prolongé de $MAlBr_4$ avec C_6H_5Br entraîne une dégradation sensible.

TABLEAU I

	Composés	Prise d'essai (mg)	$Br \times 10^3$	$Al^{+++} \times 10^3$	$M^+ \times 10^3$	Br/Al	Br/M	Bilan pondéral (mg)
(I)	$LiAlBr_4$....	840,3	9,42	2,34	2,39	4,02	3,96	833,5
	$NaAlBr_4$...	824,6	8,94	2,22	2,23	4,02	4	824,9
	$KAlBr_4$....	553,8	5,73	1,43	1,44	4	3,98	553,2
(II)	$LiAlBr_4$....	530,8	5,96	1,48	1,48	4,02	4,02	527,1
	$NaAlBr_4$...	672,8	7,34	1,85	1,83	3,96	4,01	679,2
	$KAlBr_4$....	727	7,48	1,88	1,86	3,97	4,02	724,8
(III)	$LiAlBr_4$....	440,6	5,03	1,24	1,26	4,04	3,99	444,7
	$NaAlBr_4$...	557,2	6,08	1,51	1,52	4,02	4	562,1
	$KAlBr_4$....	552,5	5,72	1,42	1,41	4,02	4,05	551,3

Produits obtenus : (I) en milieu fondu; (II) dans C_2H_5Br; (III) dans C_6H_5Br.

Nous avons suivi par conductimétrie le déroulement de la réaction $MBr + AlBr_3$ dans le solvant C_2H_5Br. A MBr en suspension, placé dans une cellule, nous ajoutons une solution de $AlBr_3$. Après chaque addition l'équilibre ne s'établit qu'au bout de quelques heures, ce qui nécessite le tracé de la courbe conductance $= f$ (temps). Les courbes $c = f(AlBr_3/MBr)$ (*fig.* 1) montrent la formation de $MAlBr_4$ (M = Li, Na, K), puis celles de composés plus riches en $AlBr_3$.

TABLEAU II

$LiAlBr_4$				$KAlBr_4$ (forme I)			
d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
3,39.....	65	1,77.....	25	6,19.....	15	2,79.....	30
3,13.....	45	1,71.....	15	5,67.....	15	2,74.....	30
3,03.....	100	1,70.....	20	5,45.....	40	2,68.....	25
2,99.....	100	1,68.....	25	4,44.....	15	2,52.....	15
2,96.....	70	1,66.....	40	4,02.....	15	2,38.....	30
2,34.....	15	1,64 (5)..	35	3,29.....	45	2,34.....	15
2,30.....	20	1,35.....	25	3,25.....	65	2,29.....	40
2,28.....	15	1,34.....	20	3,15.....	100	1,98.....	15
1,97.....	65	1,32.....	15	3,07.....	80	1,88.....	15
1,81.....	30	1,25.....	15	3,02.....	45	1,84.....	15
1,79.....	25			2,92.....	50	1,63.....	15
				2,85.....	30		

Pour caractériser les bromoaluminates nous avons tout d'abord étudié les spectres de diffraction X. Les valeurs (d et $I/I_0 > 10$) pour $LiAlBr_4$ sont reportées au tableau II, celles pour $NaAlBr_4$ ont déjà été données [4]. Selon le mode de préparation de $KAlBr_4$, deux clichés différents ont été obtenus. Celui du tableau II correspond à la préparation en milieu solvant, celui déjà donné [4] à la préparation en milieu fondu [5]. Chacun de ces clichés correspond à une variété allotropique de $KAlBr_4$: forme I obtenue en solvant, forme II en milieu fondu. Les transformations I → II et II → I

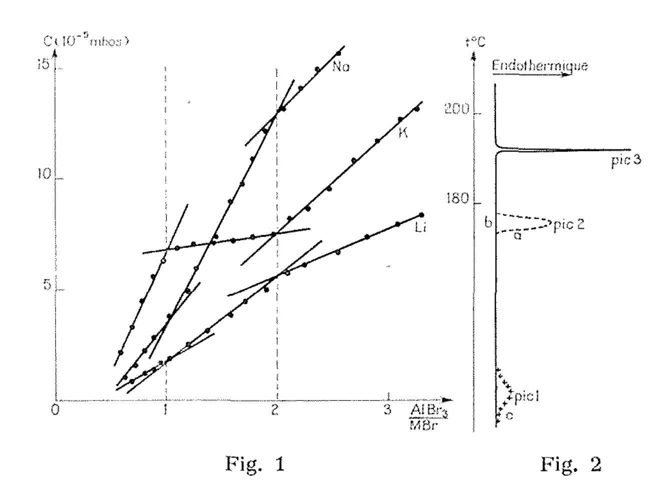


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbes conductimétriques.
Nombre de millimoles de MBr de départ : KBr, 3,54; NaBr, 4,92; LiBr, 3,87.10^{-3}.
Pour KBr, *lire* C — (2.10^{-5}) U.

Fig. 2. — Courbes d'analyse enthalpique différentielle.

sont possibles. Un simple chauffage suffit pour observer la transformation I → II. Il lui correspond sur la courbe d'analyse d'enthalpie différentielle (*fig.* 2, courbe *a*), l'effet thermique à 176°C (pic 2) avant la fusion du produit (pic 3) à 192°C. La transformation II → I est obtenue en reprenant la forme II par les solvants qui sont ensuite éliminés. Pour $KAlBr_4$ (II) et pour $LiAlBr_4$ et $NaAlBr_4$ dont une seule variété semble exister, les courbes A. E. D. (type *b*) permettent de retrouver les températures de fusion des produits qui sont de 195°C pour $LiAlBr_4$, 199°C pour $NaAlBr_4$ et 192°C pour $KAlBr_4$.

Les courbes de comportement thermique des bromoaluminates montrent que la dégradation devient sensible vers 410°C pour M = Li, 440°C pour M = Na et 500°C pour M = K. Les analyses et le cliché X du résidu confirment un départ de $AlBr_3$ formé par la réaction

(II) $$MAlBr_4 \rightarrow MBr + AlBr_3$$

suivi du départ de MBr. Une remarque s'impose à propos de cette dégradation thermique, en raison de l'hygroscopicité des produits. En présence de traces d'eau, on observe dès 135°C, donc avant le départ de $AlBr_3$ une réaction parasite due à l'hydrolyse partielle avec formation de HBr comme l'indiquent le spectre infrarouge et les dosages de la phase gaz. Cette réaction s'accompagne d'un effet thermique (pic 1) dont l'amplitude dépend de la tension de vapeur d'eau qui règne dans l'enceinte. A ce propos, la courbe (*c*) relative à $KAlBr_4$ forme I, met en évidence les trois effets thermiques succesifs dus à l'hydrolyse partielle, à la transformation I → II et à la fusion de $KAlBr_4$ forme II.

En conclusion, les bromoaluminates $MAlBr_4$ (M = Li, Na et K) ont été synthétisés par la réaction $MBr + AlBr_3 \rightarrow MAlBr_4$, le solvant le mieux adapté étant à notre avis C_2H_5Br. Les températures de fusion sont données et les composés caractérisés par leurs spectres de diffraction X. Deux variétés allotropiques de $KAlBr_4$ ont été mises en évidence, une seule pour chacun des deux autres bromoaluminates. Très sensibles à l'humidité, ils se dégradent selon une réaction inverse de celle de leur formation.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) V. A. PLOTNIKOV et V. I. MIKHAILOVSKAYA, *Mem. Inst. Chem. Ukrain. Acad. Sci.*, 4, n° 2, 1937, p. 121-124.

(2) V. A. PLOTNIKOV et E. YA. GORENBEIN, *J. Gen. Chem.*, 5, 1935, p. 1108-1111.

(3) E. YA. GORENBEIN et G. V. RUCHKO, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1, 1956, p. 1993-1995.

(4) B. VANDORPE, B. DUBOIS et M. DRACHE, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 71.

(5) *Remarque :* La réaction de $NOAlBr_4$ avec KBr étant une réaction en milieu fondu, conduit à la forme $KAlBr_4$ (II).

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire Chimie minérale III C. 11,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq,*
Nord.

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation hydrothermale d'un chlorocarbonate de lanthane rhomboédrique*. Note (*) de M. **Roger Aumont**, Mlle **Françoise Genet**, M. **Michel Passaret** et Mlle **Marie-Pierre Bothorel**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude par voie hydrothermale, du système $La_2(CO_3)_3$, *n* H_2O-H_2O-NH_4Cl, a mis en évidence l'existence d'un nouveau composé, obtenu à des températures de l'ordre de 200°C et sous pression de 200 bars. Les diverses analyses effectuées ont permis d'attribuer à ce composé la formule $La_3Cl(CO_3)_4$. Il appartient au système rhomboédrique, le groupe de symétrie est R 3 *m*.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit la préparation par voie hydrothermale d'hydroxycarbonates d'éléments des terres rares (La, Nd, Sm, Gd) avec possibilité de substitution partielle des ions OH^- par des ions Cl^-. Ces composés appartenant au système hexagonal cristallisent à des températures comprises entre 250 et 350°C et des pressions comprises entre 300 et 400 bars.

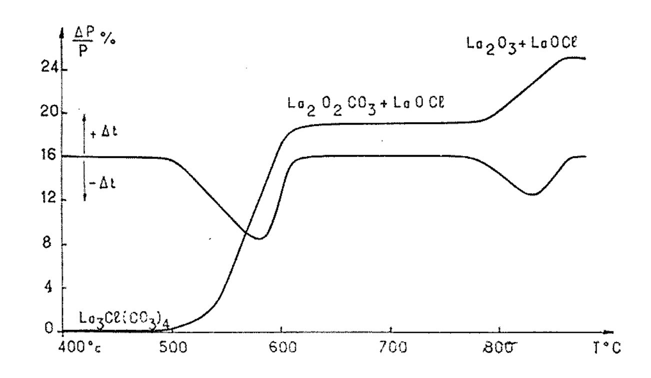


Fig. 1. — Décomposition thermique de $La_3Cl(CO_3)_4$.

A des températures et des pressions plus basses, 150°C < T < 250°C et 150 < P < 250 bars, en milieu concentré de chlorure d'ammonium (NH_4Cl variant de 5 à 15 M/l), on obtient à partir du carbonate de lanthane un nouveau composé de structure rhomboédrique. Dans ce domaine de température et de pression, la phase rhomboédrique est seule à cristalliser, alors qu'à des températures et des pressions plus élevées, on obtient le composé hydroxylé La (OH) CO_3 et, dans certains cas, ces deux phases simultanément.

Dans le domaine de température et de pression où ce composé peut être obtenu par synthèse, il est très peu soluble. Afin d'obtenir des cristaux de dimensions plus importantes, il est possible d'opérer par transport dans des solutions hydrothermales à 400° et sous 400 bars en déplaçant l'équilibre par adjonction de carbonate d'ammonium afin d'éviter la formation de La (OH) CO_3 (hexagonal) plus stable dans ce domaine de température, de pression et de concentration.

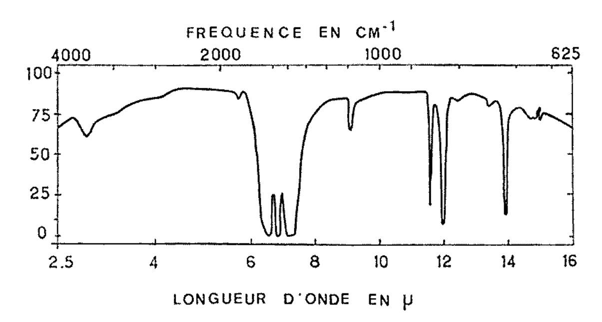


Fig. 2. — Spectre d'absorption infrarouge de $La_3Cl(CO_3)_4$.

A partir des dosages du lanthane et du chlore (sous forme AgCl) par absorption atomique, ainsi qu'à partir des courbes de décomposition thermique (*fig.* 1), on a pu attribuer à cette nouvelle phase la formule $La_3Cl(CO_3)_4$.

La décomposition thermique correspond aux réactions

$$La_3Cl(CO_3)_4 \rightarrow La_2O_2CO_3 + LaOCl + 3\,CO_2,$$
$$La_2O_2CO_3 \rightarrow La_2O_3 + Co_2.$$

L'analyse radiocristallographique du produit de décomposition intermédiaire a montré qu'il correspondait à la forme monoclinique de $La_2O_2CO_3$ qui est polymorphe ([2]); au contraire, par décomposition thermique de $LaOHCO_3$ on obtient la forme hexagonale de ce dioxymonocarbonate.

TABLEAU I

Fréquences de vibration de l'ion CO_3^{2-}.

ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_4 (cm^{-1})
1105 (F)	860 (M)	1515 (I)	720 (M)
1080 (F)	835 (M)	1490 (I)	–
–	–	1390 (I)	–

I : intense; M : moyenne; F : faible.

Le spectre d'absorption infrarouge présente les quatre bandes principales de vibration du groupement Co_3^{2-} (*fig.* 2), correspondant aux fréquences données dans le tableau I.

Le nombre des bandes d'absorption et la valeur des fréquences correspondant à la vibration fondamentale ν_3 amène à penser que certains ions CO_3^{2-} se trouvent dans un site C_{2v} ([3]).

Les cristaux se présentent en général sous forme de fines lamelles transparentes triangulaires. Les formes sont {00.1} et {10.1}.

Les paramètres de la maille cristalline sont :

$$a = 9{,}99 \pm 0{,}01 \text{ Å} \qquad b = 8{,}89 \pm 0{,}01 \text{ Å}.$$

Le tableau II donne la liste des principales distances réticulaires.

TABLEAU II

Distances réticulaires de $La_3Cl(CO_3)_4$.

h k l	I	d_{hkl} (Å)	h k l	I	d_{hkl} (Å)
1 0.1	MI	6,20	3 2.1	M	1,937
1 1.0	MI	5,00	2 2.3	I	1,910
1 0.$\bar{2}$	F	3,96	4 1.0	FF	1,888
2 0.$\bar{1}$	I	3,90	2 1.4	FF	1,838
2 0.2	I	3,104	3 2.$\bar{2}$	FF	1,810
2 1.1	F	3 073	3 3.0	FF	1,648
0 0.3	F	2,966	4 2.1	M	1,611
3 0.0	F	2,889	5 0.2	F	1,595
2 1.$\bar{2}$	M	2,637	5 0.$\bar{4}$	F	1,550
1 1.3	F	2,551	4 2.2	M	1,537
2 2.0	I	2,500	3 2.4	F	1,479
3 1.$\bar{1}$	F	2,319	5 1.$\bar{2}$	F	1,466
1 0.4	H	2,156	6 0.0	F	1,441
3 1.2	F	2,115	5 2.0	F	1,374
4 0.1	I	2,099	4 2.$\bar{4}$	F	1,316
3 0.3	MF	2,063	6 0.3	F	1,293
2 0.$\bar{4}$	M	1,979	5 1.4	F	1,268
4 0.2	M	1,946	4 4.0	F	1,238

I : Intense; M = moyenne; F : faible (indices en notation hexagonale).

La densité déterminée à l'aide de la liqueur de Clérici, par la méthode de l'équilibre indifférent, donne une valeur de $d = 4{,}31 \pm 0{,}02$. Par le calcul à partir des dimensions de la maille cristalline, cette valeur est de $d = 4{,}32$. Le groupe de symétrie est R 3 *m*.

Les atomes de chlore sont placés sur l'axe ternaire, les atomes de lanthane sur les miroirs. Les ions CO_3^{2-} occupent des sites de nature différente, l'un étant sur l'axe ternaire et les trois autres sur les miroirs,

ce qui correspond bien à la présence de trois bandes d'absorption infrarouge dans la région d'absorption des fréquences ν_3 [3]. La détermination précise de cette structure est en cours.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) R. Aumont, F. Genet, M. Passaret et Y. Toudic, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 314.

(2) R. P. Turcotte, J. O. Sawyer et L. Eyring, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 238-246.

(3) H. H. Adler et P. F. Kerr, *Amer. Mineralogist*, 48, 1963, p. 839-853.

Laboratoire des Hautes Pressions
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue,*
Hauts-de-Seine
et
Laboratoire de Cristallographie
et de Cristallogenèse
du Centre National d'Études
des Télécommunications,
route de Trégastel,
22300 *Lannion,*
Côtes-du-Nord.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille de composés fluorés* $Li^+M^{2+}N^{3+}F_6$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni; N = Fe, In). Note (*) de
MM. **Francis Menil, Jean Grannec, Gérard Demazeau** et **Alain Tressaud**, présentée par M. Henri Moureu.

L'action de la pression sur deux hexafluorures de structure trirutile $LiMgFeF_6$ et $LiFe_2F_6$ a permis de mettre en évidence deux phases inédites, dont la structure dérive de celle de Li_2ZrF_6. Des phases isotypes de formule $Li^+M^{2+}In^{3+}F_6$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni) ont été préparées à pression ordinaire.

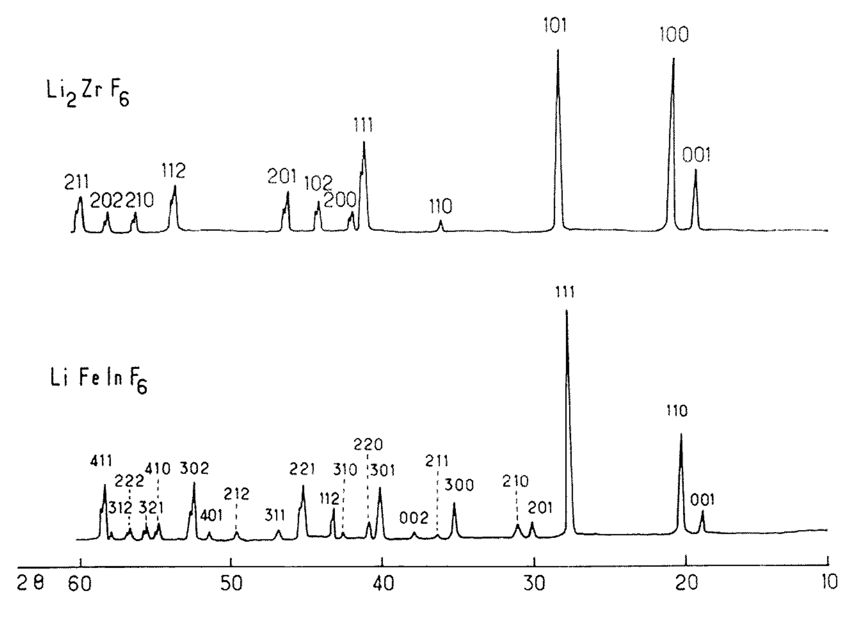
Dans un travail récent le comportement sous pression des hexafluorures Li_2MF_6 (M = Ge, Ti, Sn, Zr) a été précisé [1]. Les transformations structurales : type Li_2GeF_6 β $\rightarrow$ trirutile $\rightarrow$ type Li_2ZrF_6 ont été observées. Les composés $Li^+Mg^{2+}Fe^{3+}F_6$ [2] et $Li^+Fe^{2+}Fe^{3+}F_6$ [3] cristallisant avec la structure trirutile à pression ordinaire, il nous a semblé intéressant de comparer leur comportement sous haute pression à celui des trirutiles de formule Li_2MF_6.

Le dispositif générateur de pression utilisé est une enceinte annulaire de type Belt. La réaction est effectuée dans un microfour de nickel au sein d'une cellule en pyrophyllite. $LiMgFeF_6$ et $LiFe_2F_6$ soumis respectivement à 700°C pendant 50 mn, à des pressions de l'ordre de 95 et 80 kb puis trempés en température, se transforment en phases nouvelles; leur spectre de diffraction X, bien que présentant de grandes analogies avec celui de Li_2ZrF_6, ne peut toutefois être indexé dans sa totalité avec les paramètres d'une maille de type Li_2ZrF_6 [4]. Afin de les différencier des phases basse pression, nous désignerons ces nouvelles phases par $LiMgFeF_6$ (HP) et $LiFe_2F_6$ (HP).

L'accroissement de la taille du cation tétravalent dans les composés $Li_2^+M^{4+}F_6$ jouant un rôle analogue à celui de l'augmentation de la pression, il était raisonnable de penser qu'il en était de même pour le cation trivalent N^{3+} dans les composés $Li^+M^{2+}N^{3+}F_6$. En préparant à pression ordinaire des composés $Li^+M^{2+}N^{3+}F_6$ dans lesquels le cation trivalent était suffisamment gros, nous pouvions espérer retrouver des phases du type $LiMgFeF_6$ (HP) et $LiFe_2F_6$ (HP). L'indium nous a paru l'élément trivalent de choix du fait de la proximité de son rayon ionique avec celui du zirconium tétravalent. Les composés $Li^+M^{2+}In^{3+}F_6$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni) ont été préparés par interaction à 550°C en tube scellé d'or d'un mélange en proportions équimolaires de fluorure de lithium, de fluorure d'indium et de fluorure divalent. Pour que la réaction soit totale, il s'avérait nécessaire d'effectuer un recuit de 24 h à 500°C suivi d'une trempe.

La figure montre l'analogie entre les diffractogrammes de $LiFeInF_6$ et de Li_2ZrF_6. Un certain nombre de raies, d'intensité assez faible d'ailleurs,

ne peuvent cependant être indexées avec les paramètres de la maille hexagonale de type Li_2ZrF_6. Leur indexation devient possible toutefois dans un système hexagonal également en multipliant le paramètre a de la maille de type Li_2ZrF_6 par $\sqrt{3}$, le paramètre c restant inchangé (tableau I). Dans ces conditions, le nombre de motifs par maille est égal à 3. Les autres phases $Li^{+}M^{2+}In^{3+}F_6$, de même que les phases $LiMgFeF_6$ (HP) et $LiFe_2F_6$ (HP), ont été indexées par isotypie avec $LiFeInF_6$. Le tableau II donne leurs caractéristiques.



Diffractogrammes de Li_2ZrF_6 et de $LiFeInF_6$.

Il est probable que ce nouveau type structural dérive de Li_2ZrF_6 par apparition d'un ordre entre les ions Li^{+} et M^{2+} dans les sites du lithium, l'ion trivalent N^{3+} occupant les positions du zirconium. Il est intéressant de noter que la structure de $Li^{+}Ca^{2+}Al^{3+}F_6$, récemment déterminée par W. Viebahn [5], dérive également de celle de Li_2ZrF_6 par établissement d'un ordre entre les trois cations. Mais dans ce dernier cas, c'est l'ion divalent beaucoup plus gros que l'ion trivalent qui occupe les positions du zirconium, les ions Li^{+} et Al^{3+} s'ordonnant dans les sites du lithium.

L'existence d'une distribution ordonnée des trois cations dans les composés que nous avons préparés semble confirmée par l'étude par effet Mössbauer de $LiFeInF_6$. Cette étude a montré d'une part que les raies des spectres Mössbauer étaient toujours très fines, leur largeur à mi-hauteur étant à peine supérieure à la largeur naturelle de ^{57}Fe et d'autre part que, même à 4,2 K, le spectre Mössbauer présentait les caractéristiques

TABLEAU I

$LiFeInF_6$

Indexation dans le système hexagonal $\begin{cases} a = 8,80 \pm 0,01 \text{ Å}, \\ c = 4,745 \pm 0,005 \text{ Å}. \end{cases}$

d_{obs}	d_{calc}	$h\ k\ l$	d_{obs}	d_{calc}	$h\ k\ l$
4,76......	4,745	0 0 1	1,570.....	1,569	4 1 1
4,41......	4,400	1 1 0	1,486.....	1,488	1 1 3
3,23......	3,226	1 1 1		1,486	4 0 2
2,97......	2,971	2 0 1	1,467.....	1,467	3 3 0
2,88......	2,880	2 1 0	1,452.....	1,451	5 0 1
2,54......	2,540	3 0 0	1,441.....	1,440	4 2 0
2,461.....	2,462	2 1 1	1,361.....	1,362	4 1 2
2,370.....	2,373	0 0 2	1,341.....	1,343	3 0 3
2,239.....	2,240	3 0 1	1,283.....	1,284	2 2 3
2,200.....	2,200	2 2 0		1,282	5 0 2
2,114.....	2,114	3 1 0	1,247.....	1,248	3 3 2
2,086.....	2,088	1 1 2	1,231.....	1,231	4 2 2
1,996.....	1,996	2 2 1	1,228.....	1,227	6 0 1
1,931.....	1,931	3 1 1	1,212.....	1,211	4 3 1
1,830.....	1,831	2 1 2	1,185.....	1,186	0 0 4
1,768......	1,768	4 0 1		1,186	5 1 2
1,733.....	1,734	3 0 2	1,182.....	1,182	5 2 1
1,664.....	1,663	4 1 0	1,145.....	1,146	4 1 3
1,640.....	1,641	3 2 1		1,145	1 1 4
1,612.....	1,613	2 2 2	1,129.....	1,129	6 1 1
1,578.....	1,578	3 1 2	1,119.....	1,120	6 0 2

de l'état paramagnétique. La première remarque implique des environnements identiques pour les ions ferreux et tend à exclure une distribution désordonnée des cations. La seconde montre qu'il n'existe aucune interaction entre ions ferreux. Cette absence d'interaction est vraisemblablement la conséquence d'un ordre entre les trois cations, puisque lorsque ceux-ci sont ordonnés les ions ferreux sont isolés au maximum les uns des autres.

TABLEAU II

Composé	a (Å) ± 0,01	c (Å) ± 0,005	d_{ex} ± 0,05	d_{calc}	Couleur
$LiMgFeF_6$ (HP)............	8,52	4,499	–	3,54	Beige clair
$LiFeFeF_6$ (HP)............	8,62	4,600	–	3,91	Brun
$LiMgInF_6$.................	8,69	4,658	4,18	4,26	Blanc
$LiMnInF_6$.................	8,86	4,785	4,45	4,45	Beige clair
$LiFeInF_6$.................	8,80	4,745	4,56	4,56	Gris clair
$LiCoInF_6$.................	8,78	4,690	4,62	4,69	Rose
$LiNiInF_6$.................	8,74	4,630	4,72	4,79	Vert clair

Afin de préciser par diffraction X la nature exacte de cet ordre, nous tentons actuellement de préparer un monocristal de $LiFeInF_6$.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

(1) G. Demazeau, F. Ménil, J. Portier et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1641.

(2) J. Portier, F. Ménil et A. Tressaud, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 503.

(3) J. Portier, A. Tressaud, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1711.

(4) R. Hoppe et W. Dähne, *Naturwiss.*, 47, 1960, p. 397.

(5) W. Viebahn, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 386, 1971, p. 335.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération,
33400 Talence,
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes du groupe du tropane* (²). *Voies d'accès vers une synthèse de la scopolamine par introduction d'un groupe fonctionnel en position* 6 *du tropanol* [(¹), (³)]. Note (*) de

Mme **Françoise Khuong-Huu**, MM. **Clayton Ross Bennett**, **Paul-Élie Fouche** et **Robert Goutarel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'introduction d'un groupement fonctionnel en position 6 (ou 7) dans les dérivés du tropane peut être réalisée à partir de dérivés non basiques du tropanol, soit par cyclisation en désoxyscopoline à l'aide du tétracétate de plomb, soit par photolyse de l'ester nitreux conduisant à un dérivé oximino-6. Ces produits sont des intermédiaires dans une synthèse de la scopolamine à partir du tropanol.

L'intérêt présenté, en thérapeutique, par la (—) scopolamine (hyoscine) **3** a suscité un nombre considérable de travaux sur la sélection et la culture des plantes qui en contiennent (*Datura*, *Duboisia*), ainsi que sur la synthèse de cet alcaloïde.

La synthèse de la scopolamine a été réalisée [(³), (⁴)], selon la méthode de Robinson, par condensation entre un tétrahydrofuranne convenablement substitué, la méthylamine et l'acétone. Nous avons étudié les possibilités d'une nouvelle synthèse utilisant, comme matières premières le tropanol **4**, ou le nortropanol (nortropine) facilement accessibles. Il a été, en effet démontré [(⁵), (⁶)] que les feuilles de *Datura ferox* L. convertissent l'hyoscyamine **1** en hyoscine **3**, probablement par l'intermédiaire d'une hydroxy-6 hyoscyamine **2** et nous sommes particulièrement intéressés par des voies de synthèse chimique se rapprochant, autant que possible, des voies naturelles.

1, 2, 3 : $R=OC-CH(CH_2OH)-C_6H_5$

La proximité dans l'espace du groupe hydroxyle en 3 et des carbones 6 et 7, dans la conformation bicyclique du tropanol **4**, apparaît comme très favorable à deux types de réaction :

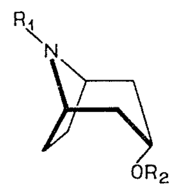
1° cyclisation par le tétracétate de plomb (⁷) pour donner un cycle furannique;

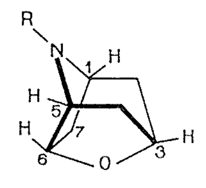
2° photolyse de l'ester nitreux conduisant à un dérivé oximino-6 (ou 7) [(8), (9)].

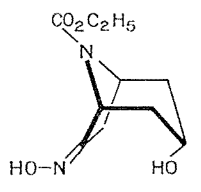
1. Action du tétracétate de plomb. — Des essais préliminaires ayant montré que la présence d'un atome d'azote basique dans le tropanol ne permet pas d'obtenir le produit désiré au cours de cette réaction, celle-ci a été réalisée sur deux dérivés neutres, la N-acétylnortropine **5** et la N-carboéthoxynortropine **6**.

a. La *N-acétylnortropine* **5** a été préparée, selon Polonovski (10) par traitement du N-oxyde du tropanol sec, par l'anhydride acétique. On obtient la *O, N*-diacétylnortropine qui est désacétylée partiellement (KOH/méthanol *n*) pour donner **5** (Rdt 41 %). Une solution de **5**, dans le benzène, a été traitée par le tétracétate de plomb; la réaction est exothermique et l'on caractérise trois produits qui sont séparés par chromatographie sur alumine. Le produit le moins polaire (2 %) élué par un mélange de benzène/méthanol (95/5) a été identifié à la *O, N*-diacétylnortropine; on isole immédiatement après un second produit (60 %), F 39°, qui est identifié à la N-acétyldésoxynorscopoline **7** : *infrarouge*, ν (éther) à 1050 cm^{-1}; *RMN* (13), signal élargi à 4,85 correspondant aux deux protons H-3 et H-6 voisins du groupe éther, deux signaux de type N—CH— à 4,5 et 4,12, des protons H-1 et H-5, intégration totale correspondant à 13 protons; *spectre de masse :* $M^+ = 167$ ($C_9H_{13}O_2N$), ions à *m/e* 152 (M—CH_3), 139, 125, 124 (M—$COCH_3$), 123, 110, 97, 96, 82, 81, 80, 68, 67 et 54, pics métastables à *m/e* 115,7 (167 → 123) et 69,3 (97 → 83). L'élution par le mélange benzène/méthanol (90/10) donne le produit de départ n'ayant pas réagi.

La N-acétyldésoxynorscopoline **7**, traitée par le lithium/éthylamine (11) donne la désoxynorscopoline **8** sous forme d'une huile incolore (É 112°) purifiée par chromatographie (85 %) : *infrarouge*, ν (NH) à 3 350 cm^{-1} et éther à 1055 cm^{-1}; *RMN*, signaux à 4,68 et 4,33 de H-6 et H-3, et à 3,95 et 3,54 de H-1 et H-5, signal à 1,94 du groupe —NH— disparaissant par deutériation, intégration totale correspondant à 11 protons; *spectre de masse :* $M^+ = 125$ ($C_7H_{11}ON$), ions à *m/e* 110, 97, 96, 82, 81, 80, pic métastable à *m/e* 75,3 (125 → 97).







4 :	$R^1 = CH_3$,	$R^2 = H$	**7** :	$R = COCH_3$		**12**
5 :	$R^1 = COCH_3$,	$R^2 = H$	**8** :	$R = H$		
6 :	$R^1 = CO_2C_2H_5$,	$R^2 = H$	**9** :	$R = CH_3$		
11 :	$R^1 = CO_2C_2H_5$,	$R^2 = NO$	**10** :	$R = CO_2C_2H_5$		

La méthylation de **8** par le mélange acide formique/formaldéhyde donne, après purification par chromatographie, la désoxyscopoline **9** (42 %) sous forme d'une huile incolore (É 152°) : *infrarouge*, ν (éther) à 1055 cm^{-1}; *RMN*, signaux à 4,65 et 4,26 de H-6 et H-3, à 3,36 et 3,17 de H-1 et H-5, *s* à 2,22 du N-CH_3, intégration totale correspondant à 13 protons; *spectre de masse :* $M^+ = 139$ ($C_8H_{13}ON$), ions à *m/e* 124, 111, 110, 96, 95 et 94, métastable à *m/e* 88,7 (139 → 111).

b. La *N-carboéthoxy nortropine* **6** peut être obtenue soit en traitant la nortropine par le chlorocarbonate d'éthyle, soit, selon ([12]), par l'action du chlorocarbonate d'éthyle sur le O-acétyltropanol. Une saponification partielle du groupe O-acyle donne **6**, F 84°, *infrarouge*, ν (OH) à 3 510 cm^{-1}, ester à 1778 cm^{-1}; *RMN* : signaux de H-1, H-3 et H-5 à 4,09, *q*, 4,08 (J = 3,5 Hz) et *t*, 1,13 (J = 3,5 Hz) de $CO_2CH_2CH_3$; *spectre de masse :* $M^+ = 199$ ($C_{10}H_{17}O_3N$), ions à *m/e* 172 (M—OH), 171, 170, 154, 152, 140 et 126. Le traitement de **6**, en solution benzénique, par le tétracétate de plomb, conduit, presque quantitativement, à la N-carboéthoxydésoxy-norscopoline **10** : *infrarouge*, ν (ester) à 1700 cm^{-1}, éther à 1053 cm^{-1}; *RMN*, signaux de H-3 et H-6 à 4,68, de H-1 et H-5 à 4,4, *q* à 4,14 (J = 3,5 Hz) et *t* à 1,15 (J = 3,5 Hz) de $CO_2CH_2CH_3$; *spectre de masse :* $M^+ = 197$ ($C_{10}H_{15}O_3N$).

La réduction de **10** par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne, conduit directement à la désoxyscopoline **9**. Cette dernière a été décrite comme intermédiaire dans une synthèse totale de la scopolamine [([3]), ([4])].

2. Photolyse de l'ester nitreux **11** de la N-carboéthoxy nortropine. — L'ester nitreux du tropanol est particulièrement instable et la réaction a été réalisée à partir de la N-carboéthoxynortropine **6**. L'ester **11** n'a pas été purifié, mais est caractérisé par le déplacement du signal de H-3 à 5,79 (4,09 dans **6**). Le nitrite, préparé, *in situ*, en solution benzénique, est irradié à 20°, sous atmosphère d'azote, dans un récipient en « pyrex », pendant 8 h à l'aide d'une lampe à mercure, haute pression « Hanovia » de 200 W. Par chromatographie sur alumine du produit de la réaction, on élue par le chlorure de méthylène, le produit de départ **6**, puis par le mélange chlorure de méthylène/méthanol (95/5), l'oximino-6 N-carboéthoxynortropine **12**, $C_{10}H_{16}O_4N_2$, F 144-146°, *infrarouge*, ν (OH) à 3 450 cm^{-1}, ester à 1705 cm^{-1} et C = N à 1680 cm^{-1}; *RMN :* signaux de H-1, H-3 et H-5 à 4,23, *q* à 4,05 (J = 3,5 Hz) et *t* à 1,13 (J = 3,5 Hz) de $CO_2CH_2CH_3$; *Spectre de masse* : $M^+ = 228$, ions à *m/e* 211 (M — OH), 183 (M—C_2H_5O—), 171, 170, 155 (M—$CO_2C_2H_5$), 154, 152 et 140.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

([1]) Document retiré du pli cacheté n° 15.364 déposé le 8 mars 1971, ouvert à la demande des auteurs en la séance du 17 juillet 1972.

([2]) Alcaloïdes du groupe du tropane : I : J. Parello, P. Longevialle, W. Vetter et J. A. Mc Closkey, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2787.

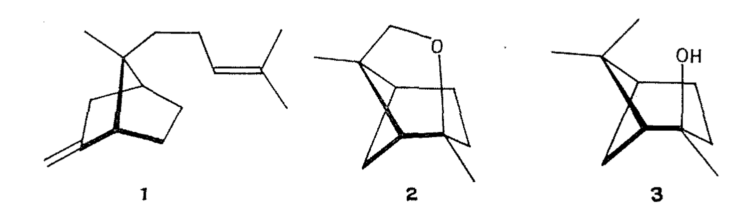
(3) A. Stoll, A. Lindenmann et E. Jucker, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 1500.
(4) A. Stoll, E. Jucker et A. Lindenmann, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 495 et 649.
(5) G. Fodor, A. Romeike, G. Janzso et I. Koczor, *Tetrahedron Letters*, 1959, p. 19.
(6) A. Romeike et G. Fodor, *Tetrahedron Letters*, 1960, p. 1.
(7) M. Lj. Mihailović, Ž. Čeković, V. Andrejević, R. Matić et D. Jeremić, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 4947.
(8) D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller et M. M. Pechet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2640 et 83, 1961, p. 4076.
(9) M. Akhtar, *Advances in Photochemistry*, 2, Interscience Publishers, 1964, p. 263.
(10) M. Polonovski et M. Polonovski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1927, p. 1190 et 1928, p. 364.
(11) Q. Khuong-Huu, X. Monseur, M. Truong-Ho, R. Kocjan et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3035.
(12) G. Kraiss et K. Nador, *Tetrahedron Letters*, 57, 1971.
(13) Les spectres de RMN ont été réalisés à l'aide d'un « Varian » A-60 A, les produits étant en solution dans le deutériochloroforme; référence zéro, tétraméthylsilane; les déplacements chimiques δ, sont exprimés en parties par million.

Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette, Essonne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un sesquiterpène : le γ, γ-diméthyl-allyl-9 α-fenchène.* Note (*) de Mme Yvonne Bessière-Chrétien et M. Claude Grison, présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons la synthèse du γ, γ-diméthyl-allyl-9 α-fenchène **1** à partir du diméthyl-6.9 oxa-7 tricyclo-[4-3-0-0$^{3.9}$] nonane **2**. Le spectre de résonance magnétique nucléaire de **1** est identique à celui d'un sesquiterpène naturel isolé par Bhattacharyya. Nous présentons également une méthode rapide de préparation des dérivés pinaniques fonctionnels sur le carbone 9.

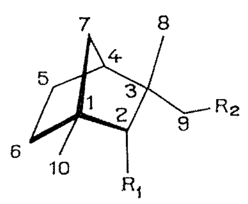
L'éther **2** est préparé par cyclisation du *trans*-méthyl-2 *cis*-nopinol **3** en présence de brome et d'oxyde mercurique ([1]).

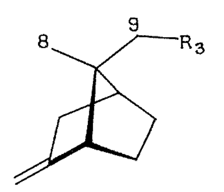


L'anhydride acétique en présence d'éthérate de trifluorure de bore ouvre l'éther **2** et donne après transposition fenchylique, un mélange *A* de deux acétates alcools **4** (90 %) et **5** (10 %), qui s'isomérise thermiquement en un mélange *B* : **4** (20 %) et **5** (80 %). Séparé par cristallisation, **5** réagit avec le chlorure de tosyle pour conduire à l'acétate tosylate **6**. Le produit **6** a été décrit comme résultant de l'ouverture de **2** par l'anhydride d'acétyle et de tosyle ([2]), nous avons montré que le produit décrit était en réalité d'isomère **6'** de **6** ([3]). En effectuant l'acétolyse de **6** en milieu tamponné, nous isolons l'acétoxy-9 α-fenchène **7**. L'acétate **7** est réduit en alcool **8** et le tosylate **9** correspondant traité par l'iodure de sodium donne l'iodo-9 α-fenchène **10**. Le sesquiterpène **1** est préparé directement à partir de **10** grâce au complexe π-allylique résultant de l'action du nickel carbonyle et du bromure d'isoamylène ([4]).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de **1** est identique à celui d'un hydrocarbure bicyclique isolé en 1963 de la Valériane indienne (*Valeriana Wallichi*) par Bhattacharyya et coll. ([5]). Excluant la possibilité d'une forme sesquicaranique, les auteurs attribuèrent la structure du β-bergamotène au produit naturel en se basant sur ses propriétés chimiques et spectroscopiques. Cette conclusion se révéla inexacte après la synthèse des β-*cis* et *trans* bergamotènes [([1]), ([6])]; Corey suggère que le sesquiterpène est probablement un α ou β-fenchène substitué en position 8 ou 9.

Par comparaison des spectres infrarouges du produit naturel (3 030, 1653, 874 et 832 cm^{-1}) et de **1** (3 060, 1655, 873, 831 cm^{-1}), on remarque une différence assez nette en ce qui concerne le signal au-delà de 3 000 cm^{-1}. La valeur 3 030 cm^{-1} semble erronée car elle est trop faible pour ce type de structure [7], et par ailleurs, dans le spectre infrarouge d'un produit de dégradation de la chaîne latérale, Bhattacharyya signale la présence de bandes à 3 060, 1653 et 876 cm^{-1}. De plus, il serait très étonnant que des spectres de RMN identiques correspondent à des produits différents. Nous poursuivons actuellement ce travail en préparant les produits de dégradation de **1** pour les comparer à ceux du produit naturel dont Bhattacharyya donne quelques caractéristiques physiques.

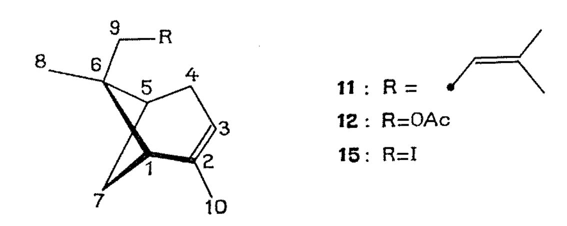




4 :	R_1 = OAc,	R_2 = OH	**7** :	R_3 = OAc
5 :	R_1 = OH,	R_2 = OAc	**8** :	R_3 = OH
6 :	R_1 = OTs,	R_2 = OAc	**9** :	R_3 = OTs
6' :	R_1 = OAc,	R_2 = OTs	**10** :	R_3 = I
13 :	R_1 = OAc,	R_2 = Cl		
14 :	R_1 = Cl,	R_2 = AOc		

Dans le but de réaliser une synthèse simple de l'α-*cis* bergamotène **11**, nous avons mis au point une méthode, la plus rapide à notre connaissance, de préparation des dérivés pinaniques fonctionnels sur le carbone 9.

L'anhydride acétique en présence de chlorhydrate de pyridine réagit avec l'éther **2** pour donner après 8 h à 90° un mélange d'acétoxy-9 α-pinène **12** (70 %) et de deux chloroacétates fenchyliques **13** (20 %)



et **14** (10 %). Le produit **12**, séparé du mélange par distillation est identique (CPV, infrarouge, RMN) à un échantillon obtenu par la méthode de Erman en quatre étapes à partir de **2** [1]. La méthode de couplage

de Corey ([4]), appliquée à l'iodure **15**, ne nous a pas permis d'isoler l'*α-cis* bergamotène **11**, mais un mélange d'hydrocarbures provenant probablement d'une décomposition de l'organométallique intermédiairement formé. Cette instabilité a d'ailleurs été signalée par Erman qui, après hydrolyse du magnésien de **15**, n'obtient que des hydrocarbures correspondant à une ouverture du cyclobutane.

Caractéristiques des produits. — Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés avec un appareil « Perkin-Elmer 141 » à 589 nm, la concentration c étant exprimée en grammes pour 100 cm^3. Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil « Varian Mat CH 7 » et les spectres infrarouges sur des appareils « Infracord » et « Perkin-Elmer 221 ». Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un « Varian A 60 », dans le tétrachlorure de carbone, le TMS servant de référence interne et les déplacements chimiques étant exprimés en unité δ (parties par million).

— Produits **4**, **5**, **6**, **7**, **8** et **9** [*voir* la référence ([3])].

— *Iodo*-9 *α-fenchène* **10** :

Infrarouge (liquide) : 1650, 875 cm^{-1} ($C{=}CH_2$).

RMN : CH_3-8, 1,10; H_9, 3,25 (A_2); $C{=}CH_2$, 4,58 et 4,80.

— *γ, γ-diméthyl-allyl*-9 *α-fenchène* **1** :

$É_{0,2}$ 65-68°; $(\alpha)_D^{19}$ 27°; c = 3, tétrachlorure de carbone.

SM : 204, 189, 161, 119, 93, 79, 69.

Infrarouge (liquide) : *voir* texte.

RMN : CH_3-8, 0,95; $(CH_3)_2\,C{=}C$, 1,59 et 1,66; $C{=}CH_2$, 4,57 et 4,77; $C{=}CH—$, 5,05 t; $J = 7$ c/s.

— *Acétoxy*-9 *α-pinène* **12** :

$É_{0,2}$ 65-68°; $(\alpha)_D^{23}$ — 36; c = 4, cyclohexanone; SM : 194.

Infrarouge (liquide) : 1740 cm^{-1} ($C{=}O$).

RMN : CH_3-8, 1,28; $CH_3—CO$, 1,92; CH_3-10, 1,68; H_9, 3,87 (AB); $J_{AB} = 11$ c/s; $\Delta\nu_{AB} = 7$ c/s; $H_3 = 5,25$.

— *Chloroacétate* **13** :

$(\alpha)_D^{23}$ 60°; c = 2 cyclohexane; SM : 232,230.

Infrarouge (liquide) : 1740 cm^{-1} ($C{=}O$).

RMN : CH_3-10, CH_3-8, 1,05 et 1,23; $CH_3—C{=}O$, 2,01; H_9, 3,32 (AB); $J_{AB} = 11$ c/s; $\Delta\nu_{AB} = 22$ c/s; H_2, 4,40 d; $J = 1,5$ c/s.

— *Chloroacétate* **14** :

$(\alpha)_D^{23}$ 10°; c = 3, cyclohexane; SM : 232, 230.

Infrarouge (liquide) : 1740 cm^{-1} ($C{=}O$).

RMN : CH_3-10, CH_3-8, 1,11; CH_3—CO, 1,97; H_2, 3,57 *d*; J = 1,5 c/s; H_9, 3,93 (AB); J_{AB} = 11 c/s; $\Delta\nu_{AB}$ = 8 c/s.

— *Iodo*-9 *α-pinène* **15** :

RMN : CH_3-8, 1,38; CH_3-10, 1,77; H_9, 3,18 (AB); J_{AB} = 9 c/s, $\Delta\nu_{AB}$ = 15 c/s; H_3, 5,20.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) T. W. Gibson et W. F. Erman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4771.
(2) N. Bosworth et P. D. Magnus, *Chem. Comm.*, 1971, p. 618.
(3) C. Grison et Y. Bessière-Chrétien (à paraître).
(4) E. J. Corey et M. F. Semmelhack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2756.
(5) K. S. Kulkarni, S. K. Paknikar, A. S. Vaidya, G. R. Kelkar, R. B. Bates et S. C. Bhattacharyya, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 505; C. S. Narayanan, K. S. Kulkarni, A. S. Vaidya, S. Kanthamani, G. Lakshmi Kumari, B. V. Bapat, S. K. Paknikar, S. N. Kulkarni, G. R. Kelkar et S. C. Bhattacharyya, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 963.
(6) E. J. Corey, D. E. Cane et L. Libit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 7016.
(7) L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of complex molecules*, London Methuen and Co Ltd, 2e édition, chap. 3, p. 34.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de réactions sélectives
associé au C. N. R. S.,
24, *rue Lhomond,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Ouverture électrocyclique des dihalogéno*-13.13 *méthyl*-1 *bicyclo*-(10.1.0) *tridécanes*. Note (*) de MM. **Joseph Casanova**, **Gérard Koukoua** et **Bernard Waegell**, présentée par M. Henri Normant.

L'ouverture électrocyclique des dihalogéno-13.13 méthyl-1 bicyclo-(10.1.0) tridécanes est étudiée en fonction de la nature du solvant, de l'halogène et des conditions expérimentales. La nature des intermédiaires et des états de transition impliqués est brièvement discutée.

L'ouverture électrocyclique de gemdihalogénocyclopropanes obtenus par addition de carbènes sur diverses oléfines a été considérablement étudiée du point de vue synthétique en tant que méthode d'agrandissement de cycle ([1]). Le mécanisme de cette réaction a également été l'objet d'un intérêt considérable en particulier lorsque le dérivé gemdihalogénocyclopropanique est substitué en α-α'. Par contre, les exemples concernant des composés d'addition cyclopropaniques trisubstitués sont peu nombreux.

Les résultats obtenus à partir du méthyl-2 norbornène ([2]), de l'α-pinène ([3]) ou du méthyl-1 cyclohexène ([4]) montrent que les pourcentages relatifs des différents produits résultant de l'ouverture dépendent considérablement de l'oléfine de départ et de l'halogène.

Toutes ces ouvertures se font en accord avec les règles de Woodward-Hoffmann-De Puy ([5]) selon un processus disrotatoire « in ».

Nous nous sommes proposés d'étudier l'ouverture électrocyclique des dihalogéno-13.13 méthyl-1 bicyclo-(10.1.0) tridécanes *cis* et *trans*. En effet, du fait de la taille du cycle à 13 carbones qui peut s'accommoder d'une double liaison ayant une stéréochimie *trans*, on peut prévoir que l'ouverture électrocyclique se fera facilement de façon disrotatoire « out ». Par ailleurs, ces substrats constituent des modèles intéressants pour étudier la répartition des produits d'ouverture en fonction de l'évolution de la réaction.

Les composés d'addition **2** *c* + **2** *t* (X=Cl) et **3** *c* + **3** *t* (X=Br) ([6]) sont obtenus respectivement par addition de dichlorocarbène selon Parham ([7]) (Rdt 87 %) et de dibromocarbène selon Doering ([8]) (Rdt 82 %) à un mélange (50/50) des méthyl-1 cyclododécènes *cis* et *trans* **1** *c* et **1** *t*.

Ouverture thermique. — Nous avons réalisé l'ouverture thermique de ces composés dans deux solvants : le diglyme et la quinoléine. Les résultats de ces réactions sont résumés dans la figure 1. Nous remarquons tout d'abord que le solvant joue un rôle beaucoup moins décisif que la nature de l'halogène dans la répartition des produits. Néanmoins, l'emploi de quinoléine (plus basique que le diglyme) favorise la formation des diènes exocycliques **5** et **8** tout en diminuant considérablement la durée de la réaction. Si on admet pour nos produits un mécanisme d'ouverture électrocyclique semblable à celui précédemment observé [([2]), ([3])], on peut considérer que l'halogène qui migre vient se fixer sur le carbone le

plus substitué et qu'il y a ensuite, soit élimination directe, soit transposition suivie d'élimination. Dans notre série les pourcentages d'élimination directe et de transposition sont très sensibles à la nature de l'halogène :

— Le composé d'addition dichloré (**2** *c* + **2** *t*) donne 75 à 88 % d'élimination directe (**4** + **5**) pour 12 à 25 % de transposition suivie d'élimination (**6**).

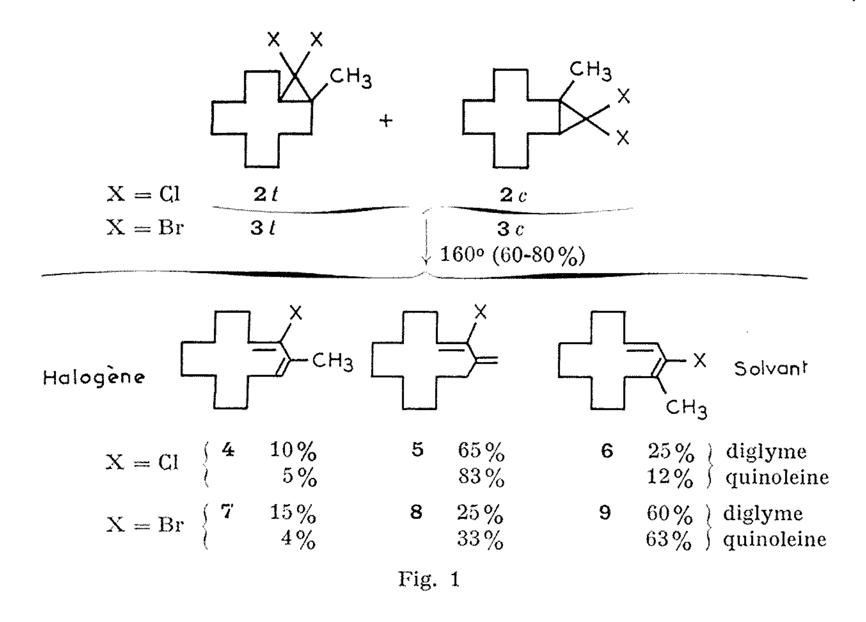


Fig. 1

— Le composé d'addition dibromé (**3** *c* + **3** *t*) donne par contre 60 à 63 % de produit transposé (**9**) contre 37 à 40 % de produit directement éliminé (**7** + **8**).

Il ne nous est pas possible cependant de préciser si cette transposition est ionique ou sigmatropique d'ordre 1,3, bien que la faible influence du solvant soit un indice en faveur de la deuxième hypothèse.

Ouverture en présence de $AgNO_3$. — Nous avons réalisé l'ouverture de **2** *c* + **2** *t* (X=Cl) d'une part, de **3** *c* + **3** *t* (X=Br) d'autre part en présence de $AgNO_3$ (*fig.* 2). Si la réaction est effectuée dans le mélange eau/dioxanne (50/50) on obtient chaque fois un seul alcool allylique halogéné: **10** (X=Cl, Rdt 70 %) et **11** (X=Br, Rdt 70 %). Par contre, si on emploie le méthanol comme solvant, on obtient dans chaque cas deux éthers allyliques halogénés (Rdt global 80 %) **12** et **13** (X=Cl, 50/50); **14** et **15** (X=Br, 60/40).

Dans ces ouvertures électrocycliques en présence de $AgNO_3$, la nature de l'halogène joue un rôle secondaire. Par contre, le solvant a une grande influence sur la répartition des produits d'ouverture. La carbocation allylique intermédiaire est solvatée différemment par l'eau et par le méthanol. Il semble que dans le cas de l'eau, solvant ayant une forte

constante diélectrique, le cation évolue vers une localisation de la charge positive sur le carbone tertiaire uniquement. Par contre, dans le cas du méthanol, le cation est plus délocalisé et comme ce solvant est plus nucléophile que l'eau, l'attaque se fera sur les deux carbones possibles.

2c + 2t ou 3c + 3t —($AgNO_3$, eau/dioxanne, 70 %)→ **10** X = Cl ; **11** X = Br

2c + 2t ou 3c + 3t —($AgNO_3$, MeOH, 80 %)→ **12**/**14** + **13**/**15**

X = Cl	**12**	50 %	**13**	50 %
X = Br	**14**	60 %	**15**	40 %

Fig. 2

Nous poursuivons actuellement une étude d'ensemble sur une gamme de molécules progressivement tendues pour déterminer la nature exacte du mécanisme en fonction des contraintes du substrat, de la nature de l'halogène et du caractère protique ou aprotique du solvant.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) R. Barlet et Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3730; C. D. Gutsche et D. Redmore, *Carbocyclic Ring Expansion Reactions*, Academic Press, New York, N. Y., 1968, chap. 8.

(2) P. Brun et B. Waegell, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 769; C. W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn et B. Waegell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2183.

(3) J. Hatem et B. Waegell, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2069; J. Hatem et B. Waegell, Résultats non publiés.

(4) P. Weyerstahl, D. Klamann, C. Finger, M. Fligge, F. Nerdel et J. Buddrus, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 1303.

(5) R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symetry*, Verlag Chemie, Academic Press, 1970; C. H. de Puy, *Accounts of Chemical Research*, 1, 1968, p. 33.

(6) Les formules proposées pour les différents produits sont en accord avec leurs données spectrales (Infrarouge, RMN, SM).

(7) W. E. Parham et F. C. Loew, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1705; W. E. Parham et R. J. Sperley, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 924.

(8) W. von E. Doering et A. K. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6162.

Laboratoire de Stéréochimie,
associé au C. N. R. S.,
Université
de Provence,
Centre de Saint-Charles,
place Victor-Hugo,
13003 *Marseille,*
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des organomagnésiens dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). Action sur quelques composés trivalents.* Note (*) de Mme **Jacqueline Fauvarque**, MM. **Jean Ducom** et **Jean-François Fauvarque**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition de HMPT à des solutions d'organomagnésiens a permis d'obtenir des composés carbonylés à partir de quelques dérivés à fonctions trivalentes : chlorure de benzoyle, anhydride acétique, diméthylformamide.

L'emploi de HMPT comme solvant des organomagnésiens entraîne de profondes modifications du comportement chimique de ces composés. Depuis quelques années nous étudions quelles peuvent être leurs nouvelles applications synthétiques dans ce solvant.

Les organomagnésiens solvatés par le HMPT ont une remarquable faculté déprotonante qui se manifeste notamment vis-à-vis des cétones et des nitriles. Les énolates et céténiminates obtenus peuvent être alcoylés et nous avons ainsi mis au point une nouvelle méthode d'alcoylation de composés carbonylés ([1]). Par contre la réaction classique d'addition des organomagnésiens devient difficile dans ce solvant et cela peut être également mis à profit dans un but synthétique : il devient possible de s'arrêter au stade cétonique lors de leur action sur les fonctions trivalentes. Ainsi à partir d'esters, Huet obtient des énolates de cétone ([2]).

Nous avons fait réagir des organomagnésiens solvatés par le HMPT sur le chlorure de benzoyle, l'anhydride acétique et le DMF. Dans tous les cas on peut arrêter la réaction au stade carbonylé, en opérant avec un défaut de magnésien. Dans ces conditions on n'observe pas de formation d'alcool, ni d'énolisation du dérivé carbonylé. Il suffit d'ajouter, à une solution d'organomagnésien préparée dans un solvant quelconque, 3 moles de HMPT par magnésium pour obtenir les mêmes résultats qu'en opérant dans le HMPT pur. Ceci s'explique par la grande basicité de ce solvant, nous avons montré qu'il suffit de 2 moles de HMPT par magnésium pour déplacer totalement tous les autres agents solvatants des magnésiens ([3]).

Les organomagnésiens chlorés sont bien solubles dans le mélange éther-HMPT. Par contre l'addition de HMPT à une solution éthérée de magnésien bromé entraîne souvent une importante précipitation, notamment pour les chaînes carbonées inférieures au butyle. Nous préférons alors préparer l'organomagnésien directement, par addition du bromure sur le magnésium dans un mélange benzène-HMPT, où il est bien soluble.

Pour s'arrêter au stade cétonique à partir des chlorures d'acides, on utilise généralement les organozinciques et surtout les organocadmiens, qui malgré les difficultés de préparation se révèlent supérieurs aux organomagnésiens ([4]). Ces derniers, en solution dans l'éther éthylique, peuvent également être utilisés mais à basse température et en présence de chlorure

ferrique [5] ou de sels de cuivre [[6], [7]]. Nous avons fait réagir à température ordinaire différents organomagnésiens solvatés par le HMPT sur le chlorure de benzoyle. Le tableau I indique les résultats obtenus.

TABLEAU I

$$\text{Ph—CO—Cl} + \text{RMgX} + 3\,\text{HMPT} \xrightarrow{t\ \text{ordinaire}} \text{R—CO—Ph}$$

RMgX	Solvant	Rdt CPV (%)
EtMgBr	C_6H_6	95
BuMgBr	Et_2O	95
i-PrMgCl	»	70
sec-BuMgBr	C_6H_6	60
Cyclohexyl-MgCl	Et_2O	80
t-BuMgCl	»	30
C_6H_5MgBr	»	63
$C_6H_5—C{\equiv}CMgCl$	»	68
$CH_3—CH{=}CH—MgBr$	THF	47

La réaction est toujours effectuée à température ordinaire, elle est rapide. Le magnésien est additionné au chlorure d'acide (1,5 PhCOCl/Mg). Après hydrolyse acide et extraction le rendement en phénylcétone obtenue est calculé en CPV par étalon interne (anisole), par rapport au magnésien mis en jeu. Les cétones sont facilement isolables par distillation. Les rendements en produit isolé sont en moyenne inférieurs de 10 à 15 % au rendement CPV.

Les rendements sont bons pour les magnésiens aliphatiques primaires et secondaires, ainsi que pour l'aromatique, le vinylique et l'acétylénique essayés. Un premier essai avec le chlorure d'isobutyrile et le chlorure d'isopropylmagnésium a conduit à 70 % de diisopropylcétone.

Cette méthode semble donc avantageuse en raison de sa grande simplicité, cependant il est à craindre qu'elle ne puisse pas être généralisée à tous les chlorures d'acides. En effet, à température ordinaire, certains réagissent trop rapidement avec le HMPT. C'est le cas, par exemple, du chlorure d'acétyle. Il est possible alors d'utiliser l'anhydride acétique. A moins 70 °C, dans l'éther éthylique, la réaction s'arrête au stade méthylcétone [8]. En opérant à température ordinaire avec des organomagnésiens solvatés par le HMPT les résultats sont peu satisfaisants (tableau II). La présence d'hydrocarbure RH dans le milieu réactionnel avant hydrolyse semble indiquer que le magnésien réagit en partie par déprotonation. Il est cependant possible, dans certains cas, d'améliorer beaucoup les rendements par l'action catalytique de $FeCl_3$. Ceci est curieux, il n'y a qu'avec l'anhydride acétique que nous ayons observé cet effet de $FeCl_3$.

Sans préjuger aucunement du mécanisme, nous pouvons dire que l'emploi du HMPT associé éventuellement à $FeCl_3$ permet de préparer à température ordinaire des méthylcétones à partir de l'anhydride acétique.

Nous avons cherché également à préparer des aldéhydes. Depuis 1903, les réactifs de Grignard ont été employés dans ce but sur le DMF et l'ortho-

TABLEAU II

$$Ac_2O + RMgX + 3\,HMPT \xrightarrow[t\ \text{ordinaire}]{5\ \%\ FeCl_3} CH_3{-}CO{-}R$$

RMgX	Solvant	Rdt CPV (%) HMPT seul	avec $FeCl_3$
BuMgCl	Et_2O	46	50
BuMgBr	»	85	–
i-PrMgCl	»	37	81
t-BuMgCl	»	Traces	22
Cyclohexyl-MgCl	»	29	80
$CH_3{-}CH{=}CH{-}MgCl$	»	30	0

Le magnésien est additionné à l'anhydride acétique (1,5 anhydride/Mg). Pour les essais avec $FeCl_3$, ce composé, en solution dans l'éther, est mélangé à l'anhydride acétique. La réaction est poursuivie plusieurs heures à température ordinaire. Les rendements sont calculés comme pour PhCOCl.

formiate d'éthyle. En 1958, Evans a obtenu de bons résultats avec les lithiens sur le DMF [9]. Récemment deux nouvelles méthodes ont été décrites. Walborsky utilise les isonitriles tertiaires [10]. Meyers fait réagir les organomagnésiens solvatés par le HMPT sur des oxazolines mais cette méthode n'est pas applicable aux magnésiens aliphatiques [11]. Nous obtenons de bons rendements en aldéhydes par action sur le DMF des organomagnésiens solvatés par le HMPT (tableau III).

TABLEAU III

$$(CH_3)_2N{-}C\!\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown H\end{smallmatrix} + RMgX + 3\,HMPT \xrightarrow{t\ \text{ordinaire}} R{-}C\!\begin{smallmatrix}{/\!\!/}O\\ \diagdown H\end{smallmatrix}$$

RMgX	Solvant	Rdt produit isolé (%)
BuMgBr	Et_2O	75
PrMgCl	HMPT	70
n-$C_7H_{15}MgBr$	Et_2O	65
i-PrMgCl	HMPT	70
Cyclohexyl-MgCl	»	75
t-BuMgCl	Et_2O	0
$Ph{-}CH{=}CH{-}MgCl$	»	0
PhMgBr	»	70
$PhCH_2MgBr$	»	59

La réaction est lente et le sens d'addition des réactifs importe peu. Le DMF est en excès par rapport au magnésien (1,5 DMF/Mg). Après hydrolyse acide, les aldéhydes sont isolés par distillation. Les aldéhydes légers se séparent mal de l'éther éthylique. Il est préférable d'opérer en solution dans le HMPT pur. Un entraînement à la vapeur suivi d'une simple décantation, permet, après saturation de la phase aqueuse par du chlorure de calcium d'obtenir aisément l'aldéhyde.

Par comparaison avec les autres méthodes, la nôtre, particulièrement simple, semble spécialement intéressante pour l'obtention d'aldéhydes aliphatiques.

En conclusion, l'addition de HMPT à des solutions d'organomagnésiens permet un nouvel emploi synthétique de ces composés. Nous avons montré sur quelques cas particuliers qu'il est possible d'obtenir ainsi, à température ordinaire, des cétones à partir de chlorures et d'anhydrides d'acides, et des aldéhydes à partir du DMF. Ces résultats sont en cours de généralisation.

(*) Séance du 31 juillet 1972.

(1) J. et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 160.
(2) G. Emptoz, F. Huet et A. Jubier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1543.
(3) J. Ducom (à paraître).
(4) M. Cais et A. Mandelbaum, *in* S. Patai, *The chemistry of the carbonyl group*, J. Wiley and Sons, 1966, p. 303.
(5) S. T. Ioffe et A. N. Nesmeyanov, *Methods of elemento-organic Chemistry*, North Holland Publishing, 1967.
(6) J. E. Dubois, M. Boussu et C. Lion, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 829.
(7) N. T. Luong Thi, H. Rivière, J. P. Bégue et C. Forestier, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2113.
(8) M. Newman et W. Booth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 154.
(9) E. A. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4691.
(10) H. M. Walborsky, W. H. Morrison et G. E. Niznik, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6675.
(11) A. I. Meyers et E. W. Collington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6676.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Réactions sélectives
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond,
75005 Paris.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DE 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-QUINZIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

DEUXIÈME PARTIE : SEPTEMBRE-OCTOBRE 1972

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1972

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nature et stabilité des complexes argentithiosulfate.* Note (*) de M. **Jacques Pouradier** et Mme **Janine Rigola**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Tous les auteurs [(1) à (8)] qui ont étudié le système argent-thiosulfate ont signalé l'influence considérable de la composition de la solution sur la nature des complexes formés qui, principalement mononucléaires dans les solutions dont le rapport argent/thiosulfate est faible, deviennent polynucléaires lorsque ce rapport augmente. Les propriétés des complexes mononucléaires $Ag(S_2O_3)^-$, $Ag(S_2O_3)_2^{3(-)}$, $Ag(S_2O_3)_3^{5(-)}$ sont bien connues et les incertitudes qui subsistent sont négligeables en regard de celles qui affectent leurs congénères polynucléaires dont on discute encore les formules.

Étant donné le rôle joué par les composés argentithiosulfate en photographie (sensibilisation des cristaux d'halogénure d'argent, développement par diffusion-transfert, fixage, altération des épreuves, etc.) il a paru opportun de reprendre ces études et d'envisager plus particulièrement les complexes les moins connus. Ceci implique de travailler sur des solutions relativement concentrées en argent et renfermant peu d'ions thiosulfate libres.

Technique opératoire. — Du nitrate d'argent titré est introduit lentement par une seringue automatique dans une solution de thiosulfate de sodium de concentration comprise entre 10^{-4} et 10^{-1} M. La solution, dont la force ionique est fixée par un sel neutre (nitrate de sodium ou de calcium), est placée dans une cuve à double paroi thermorégulée à $25 \pm 0{,}1^\circ C$. Elle est maintenue sous atmosphère inerte par barbotage d'azote R. La formation des complexes est suivie potentiométriquement à l'aide d'une électrode argent-sulfure d'argent associée à une électrode au calomel saturée munie d'un pont de nitrate de potassium. Les potentiels sont enregistrés sur un « Graphispot » et contrôlés simultanément par un millivoltmètre digital dont la précision est de $\pm$ 0,5 mV.

Une électrode de verre permet de suivre l'évolution du pH et de déceler une dismutation éventuelle du thiosulfate.

Interprétation des résultats. — La composition et la stabilité des complexes en solution ont été déterminées par analyse mathématique des courbes potentiométriques. Pour ce faire, on a considéré séparément les diverses courbes obtenues et, par approximations successives, recherché pour chacune d'elles les valeurs de pK qui représentent au mieux les varia-

TABLEAU I

Conc. thiosulfate total	Sel neutre	Conc. sel neutre	$\mu^{1/2}$	pK apparents $Ag(S_2O_3)_2^{3(-)}$	pK apparents $Ag_2(S_2O_3)_3^{4(-)}$	pK apparents $Ag_3(S_2O_3)_4^{5(-)}$
$8,5.10^{-2}$...	–	–	0,505	13,33	25,01	39,10
$9,2.10^{-2}$...	–	–	0,525	13,33	25,24	39,07
$8,7.10^{-2}$...	$NaNO_3$	$1,0.10^{-1}$	0,600	13,29	25,12	39,07
$8,6.10^{-2}$...	»	$2,0.10^{-1}$	0,677	13,23	25,06	38,81
$8,8.10^{-5}$...	»	1,0	1,000	12,89	24,44	37,86
$8,8.10^{-5}$...	»	1,0	1,000	13,03	24,54	38,20
$8,5.10^{-4}$...	»	1,0	1,001	12,94	24,24	37,86
$8,3.10^{-3}$...	»	1,0	1,012	13,12	24,77	38,76
$8,8.10^{-2}$...	»	1,0	1,124	12,98	24,37	38,25
$8,5.10^{-5}$...	»	2,0	1,414	12,82	23,60	37,64
$8,2.10^{-4}$...	»	2,0	1,415	12,86	23,94	37,74
$8,0.10^{-3}$...	»	2,0	1,423	12,89	24,00	37,98
$8,5.10^{-2}$...	»	2,0	1,507	12,91	23,86	38,04
$8,4.10^{-2}$...	$Ca(NO_3)_2$	$1,0.10^{-1}$	0,743	13,20	24,91	38,75
$8,6.10^{-2}$...	»	$7,0.10^{-1}$	1,536	12,90	23,92	37,95
$8,0.10^{-5}$...	»	1,0	1,733	12,47	23,73	36,72
$7,8.10^{-4}$...	»	1,0	1,733	12,41	23,13	36,22
$7,6.10^{-3}$...	»	1,0	1,739	12,43	23,70	36,72
$8,0.10^{-2}$...	»	1,0	1,800	12,41	23,62	36,67

tions de potentiel. Après s'être assuré qu'avec la restriction discutée plus loin ces paramètres ne laissent aucune domaine inexpliqué, on a comparé les valeurs résultant des différents essais et vérifié leur compatibilité.

Les calculs auraient pu postuler *a priori* l'existence en solution de tous les complexes qui ont été envisagés pour rendre compte des propriétés solvantes du thiosulfate, mais trois remarques ont permis de simplifier les hypothèses de base :

a. $Ag(S_2O_3)_3^{5(-)}$ n'est jamais prépondérant dans le domaine de concentrations étudié et, son pK étant connu, il est facile lorsque cela s'avère nécessaire d'évaluer son influence.

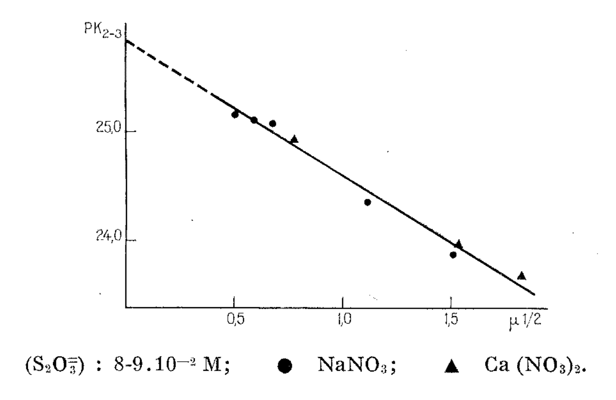
b. $Ag(S_2O_3)^-$ se manifeste seulement en fin de titrage ([4]), c'est-à-dire dans une région difficilement exploitable en raison de la dismutation du thiosulfate.

c. Il a été suggéré que les complexes mononucléaires s'associent en solution pour former des dimères. Sans rien préjuger de cette hypothèse, il est certain que les dimères n'interviennent pas ici, car une analyse des expériences antérieures [([2]), ([5])] où ils ne sont pas perceptibles montre que, s'ils existent, leur stabilité est insuffisante pour qu'ils se forment en concentration appréciable dans les conditions actuelles.

Compte tenu de ces remarques, après introduction éventuelle de termes correctifs, les calculs ont envisagé les seuls complexes $Ag(S_2O_3)_2^{3(-)}$, $Ag_2(S_2O_3)_3^{4(-)}$, $Ag_3(S_2O_3)_4^{5(-)}$. Cette sélection, justifiée *a posteriori* par la

concordance des résultats, ne risque pas de compromettre la validité des conclusions car les proportions relatives des divers complexes en solution varient au cours des essais et une erreur dans les hypothèses (erreur sur la composition des entités en solution ou omission de l'une d'elles) se serait traduite par une dérive des résultats. Par ailleurs, l'introduction dans les calculs d'un complexe inexistant aurait conduit à une constante de stabilité nulle, ou tout au moins très faible.

Faisant intervenir l'activité des solutés, les pK vrais des complexes en solution ne sont pas directement accessibles car, dans des milieux aussi compliqués que ceux étudiés, les coefficients d'activité ne peuvent être atteints expérimentalement. Nous avons donc considéré tout d'abord les pK apparents (tableau I).



$(S_2O_3^{=})$: 8-9.10^{-2} M; ● $NaNO_3$; ▲ Ca $(NO_3)_2$.

Confirmant le choix des formules retenues, les valeurs inhérentes à une même teneur en sel neutre sont indépendantes de la concentration en thiosulfate. Elles constituent des ensembles bien groupés dont les écarts-type [$\sigma = 0,1$ pour Ag $(S_2O_3)_2^{3(-)}$, 0,2 pour Ag_2 $(S_2O_3)_3^{4(-)}$ et 0,4 pour $Ag_3(S_2O_3)_4^{5(-)}$] sont toujours compatibles avec la précision des mesures. L'influence du milieu environnant sur la stabilité apparente conduit tout naturellement à reporter les résultats en fonction de la racine carrée de la force ionique selon la représentation classique en électrochimie. On obtient ainsi des graphiques (*fig.*) qui montrent que le cation associé (Na^+ ou Ca^{++}) n'a pas (ou peu) d'influence sur la stabilité des argentithiosulfates. Ils montrent également que les courbes obtenues présentent une partie rectiligne suffisamment étendue pour que leur extrapolation à force ionique nulle fournisse une valeur convenable du pK thermodynamique (tableau II).

De ces trois complexes, seul Ag $(S_2O_3)_2^{3(-)}$ avait été étudié quantitativement. L'accord avec les valeurs (— 0,6 et 13,46) obtenues précédemment ([2]) en travaillant sur des solutions de thiosulfate exemptes de sel neutre est d'autant plus significatif que les mesures ont été faites dans

TABLEAU II

	$d\,pK_{app}/d\mu^{1/2}$	pK à 25°
$Ag\,(S_2O_3)_2^{3(-)}$	—0,6	13,64
$Ag_2\,(S_2O_3)_3^{4(-)}$	—1,3	25,9
$Ag_3\,(S_2O_3)_4^{5(-)}$	—1,8	40,0

des conditions très différentes et ont porté sur des solutions de forces ioniques non moins différentes.

Les pK ainsi déterminés rendent très correctement compte des courbes potentiométriques, sauf en fin de titrage où apparaissent des écarts appréciables. Ce désaccord ne peut être imputé aux incertitudes afférentes aux pK et il apparaît que l'exaltation de la dissimulation des ions argent par rapport aux prévisions est due à l'intervention de complexes négligés dans les calculs. Il serait souhaitable de préciser leur composition, mais au voisinage du point d'équivalence l'incidence des fluctuations expérimentales sur l'interprétation des résultats est trop importante pour que l'on puisse tirer des conclusions valables. On peut simplement supposer qu'il s'agit de complexes polynucléaires dont les rapports n/m sont voisins de l'unité ($Ag_4\,(S_2O_3)_5^{6(-)}$, ... ?).

Compte tenu de ces valeurs, il est aisé de montrer que la répartition de l'argent entre les différents complexes argentithiosulfate dans un bain de fixage évolue au cours de l'emploi : $Ag\,(S_2O_3)_2^{3(-)}$ et $Ag\,(S_2O_3)_3^{5(-)}$ se forment préférentiellement dans les fixateurs neufs et l'importance des polynucléaires augmente avec le degré d'usure du bain. Ils peuvent représenter la quasi totalité de l'argent dissous dans les bains usagés ayant servi uniquement pour fixer des émulsions à base de chlorure ou de chlorobromure d'argent.

La formation de complexes polynucléaires est probablement responsable pour une large part de la difficulté d'élimination de l'argent résiduel lors du lavage des épreuves photographiques.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

(1) On trouvera une bibliographie des premiers travaux sur ce sujet dans les articles faisant l'objet des références (2) et (3).

(2) H. CHATEAU et J. POURADIER, *Sci. Ind. phot.*, [2], 24, 1953, p. 129-140.
(3) H. BAINES, *J. Phot. Sci.*, 3, 1955, p. 175-179.
(4) H. CHATEAU et J. POURADIER, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1882.
(5) H. CHATEAU, B. HERVIER et J. POURADIER, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 246-250.
(6) R. O. NILSSON, *Arkiv Kemi*, 12, 1958, p. 219-231 et 337-370, *C. A.*, 53, 1959, 112*h* et 5001*f*.
(7) M. S. BHADRAVER, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1962, p. 1939-1941.
(8) H. HIRSCH, E. R. BRUMPTON et G. A. NEWMAN, *J. Phot. Sci.*, 14, 1966, p. 102-115.

Centre de Recherches
de la Société Kodak-Pathé,
30, rue des Vignerons,
94300 Vincennes,
Val-de-Marne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Caractères phénoménologiques de l'effet Smith-Topley.* Note (*) de MM. **Michel Lallemant**, **Gilles Bertrand** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, transmise par M. Georges Champetier.

La vitesse de perte de masse, d'un échantillon de sulfate de cuivre pentahydraté porté brusquement hors d'équilibre, est représenté par deux courbes anormales : $v = f(P)$ (effet Smith Topley) et $v = f(T)$. Les auteurs situent sur le diagramme (P, T) la zone de ralentissement de la vitesse. Les courbes-enveloppe de cette zone sont caractérisées par un rapport P/P_e qui paraît être sensiblement constant à toute température.

La diversité des interprétations données à l'effet Smith-Topley nous a incités à acquérir des informations expérimentales plus complètes concernant ce phénomène. La présente Note relate celles fournies par l'étude

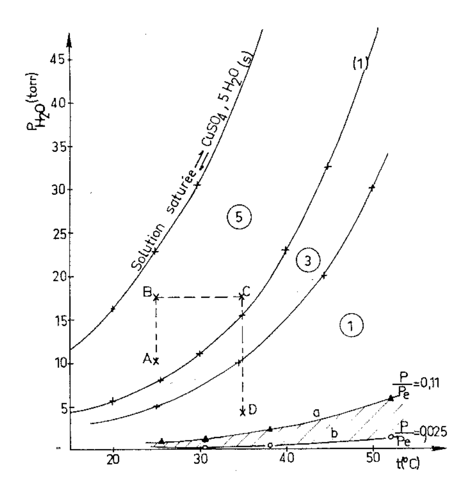


Fig. 1

La zone des contraintes appliquées au système se situe à droite de la courbe (1).

Courbe *a* : lieu des points *e*,

Courbe *b* : lieu des points *f*.

Les domaines (P, T) notés (5), (3) et (1) sont respectivement ceux où les penta, tri et monohydrate sont stables.

cinétique de la décomposition du sulfate de cuivre pentahydraté en trihydrate selon la réaction

$$CuSO_4, 5 H_2O_{(s)} \rightarrow CuSO_4, 3 H_2O_{(s)} + 2 H_2O_{(g)}.$$

Ce travail fut réalisé à l'aide d'une thermobalance enregistreuse du type Mac Bain et d'échantillons de sulfate pentahydraté d'une masse

d'environ 20 mg et d'une granulométrie de 63 à 90 μ. L'étalement sur la nacelle de la population des grains réalise un empilement de quatre couches en moyenne.

La figure 1 situe le domaine des contraintes appliquées par rapport aux zones de stabilité des phases penta, tri et monohydratée. Ces contraintes sont ici la pression de vapeur d'eau et la température dont l'expérimen-

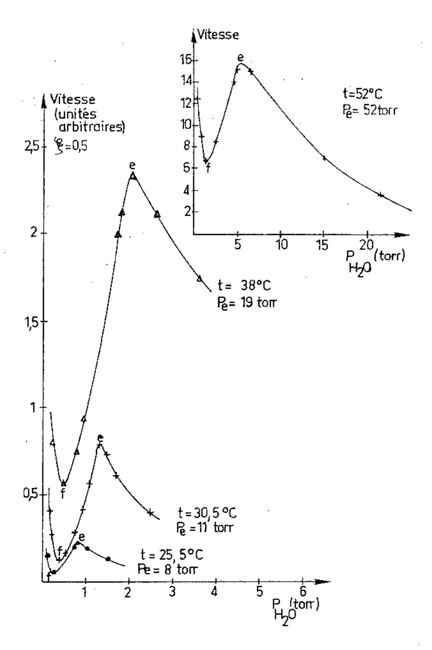


Fig. 2. — Courbes de vitesse de perte de masse v (P) déterminées à différentes températures.

Pour chacune d'elles la valeur P_e correspond à la tension de vapeur lorsque l'équilibre $CuSO_4, 5 H_2O \rightleftharpoons CuSO_4, 3 H_2O + 2 H_2O_{(g)}$ est réalisé à la température indiquée.

tateur impose les valeurs dans l'enceinte réactionnelle. Afin d'opérer le plus rapidement possible la mise hors d'équilibre du système, nous avons choisi de provoquer un abaissement de pression sur un échantillon préalablement maintenu plusieurs heures dans son domaine d'équilibre à la température choisie. Chaque expérience revient à imposer au sel initial un parcours tel, que celui A, B, C, D indiqué sur la figure 1. L'instant initial correspond à l'installation de la pression en D.

Lorsque la contrainte, représentée par les valeurs de la pression et de la température, est choisie dans la zone de stabilité du monohydrate, et en exceptant les phénomènes qui ont lieu sous très faible pression, le thermogramme présente un premier palier qui correspond à l'unique

présence du trihydrate, puis signale au bout d'un temps variable (quelques jours à quelques semaines) la reprise spontanée de la réaction de décomposition du tri en monohydrate.

De telles courbes d'avancement à marche ont déjà été signalées pour d'autres sels ([1]). Les courbes de vitesse v (P) et v (T) ont été déterminées à partir des thermogrammes pour les degrés d'avancement $\zeta = 0{,}10$ et 0,50 ($\zeta = 1$ correspond à la transformation complète du penta en trihydrate).

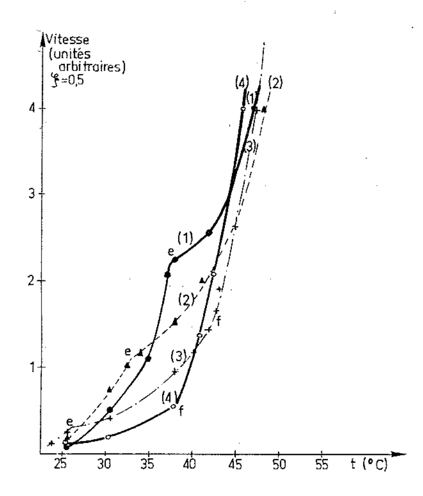


Fig. 3. — Courbes de la vitesse de perte de masse v (T) déterminées à différentes pressions.

(1) 2 Torr, (2) 1,5 Torr, (3) 0,95 Torr, (4) 0,5 Torr.

Les courbes v (P) (*fig.* 2) tracées pour diverses températures présentent toutes deux extrémums. La partie *e*, *f* s'étend sur un domaine de pression d'autant plus grand que la température est plus élevée. On voit également que l'écart entre les vitesses aux extrémums de la courbe v (P) croît dans le même sens.

En utilisant le même mode opératoire nous avons obtenu les courbes v (T) (*fig.* 3). Bien que constamment croissantes, elles présentent toutefois deux accidents *e* et *f* limitant une partie de la courbe correspondant à un ralentissement de vitesse.

Le report sur le diagramme P, T (*fig.* 1) des coordonnées des points *e* et *f*, permet de situer la zone de ralentissement de la vitesse par rapport au domaine de stabilité du sel initial. Cette zone est limitée par deux courbes enveloppe *a* et *b* caractérisées, quelle que soit la température, par les valeurs qui semblent constantes en première approximation des rapports $P_a/P_e = 0{,}11$ et $P_b/P_e = 0{,}025$. Les pressions P_b, P_a et P_e corres-

pondent aux ordonnées des points de même abscisse T situés sur les deux courbes enveloppe et sur la courbe d'équilibre penta-trihydrate.

La proximité des valeurs des températures absolues T_a, T_b et T_e pour une même pression ne nous a pas permis d'effectuer une vérification analogue concernant les rapports T_a/T_e et T_b/T_e.

En conclusion, ce travail fait ressortir la dépendance des anomalies présentées par les courbes de vitesse et de la variable réduite P/P_e, ce qui indique l'influence d'un certain éloignement des contraintes à la zone de stabilité du sel initial.

Il convient également de souligner l'atténuation du phénomène pour de faibles valeurs de la température. Dans le cas de la décomposition de l'oxalate de strontium monohydraté en sel anhydre, l'effet Smith-Topley n'est plus décelable expérimentalement lorsque la température choisie par l'expérimentateur est inférieure à 86°C (2).

(*) Séance du 16 août 1972.

(1) M. Lallemant et Mme G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 312.

(2) E. Joly, M. Lallemant et N. Gerard (à paraître).

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon, Côte-d'Or.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur un nouveau type de structure dissipative spatiale.* Note (*) de M. **Christian Vidal**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On décrit un nouveau type de structure dissipative spatiale résultant de la compétition entre réactions chimiques et phénomènes de diffusion dans un système présentant des états stationnaires multiples. Les propriétés fondamentales de cette structure sont sa non-périodicité et sa stabilité.

La possibilité d'une organisation spatiale, sous l'influence de phénomènes de diffusion, d'un milieu fluide siège de transformations chimiques a été mise en évidence sur plusieurs exemples. Le plus ancien est vraisemblablement celui proposé dès 1952 par Turing [1], analysé en détail ultérieurement par Prigogine et Nicolis [2]. Plus récemment, un autre modèle, d'un schéma réactionnel nettement plus simple que celui de Turing, a été étudié de manière très complète par plusieurs auteurs [[3], [6], [9]]. Ils ont montré que pour un certain jeu de valeurs des paramètres, l'état homogène devenait instable et disparaissait au profit d'une structure spatiale périodique, phénomène qualifié d'instabilité par rupture de symétrie. Dans tous les cas, il s'est avéré que la structure spatiale ainsi obtenue n'était pas stable vis-à-vis de n'importe quelle perturbation, ou encore qu'elle dépendait des conditions antérieures à l'apparition de l'instabilité.

Il semble possible d'atteindre un autre genre de structuration spatiale du milieu en considérant à nouveau la compétition entre réactions chimiques et phénomènes de diffusion, mais dans un système présentant des états stationnaires multiples. A cette fin, le schéma réactionnel suivant a été élaboré :

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Y,$$

$$B + Y \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftarrows}} X + Y,$$

$$2\,X \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftarrows}} D + X,$$

$$Y + X \underset{k_8}{\overset{k_7}{\rightleftarrows}} E.$$

Une étude préliminaire [10] a permis de dégager les conditions d'existence d'états multistationnaires. La figure 1 représente la variation de la concentration de l'espèce X à l'état stationnaire en fonction de celle de A lorsque le milieu est homogène et que les paramètres ont les valeurs simples suivantes :

$$k_2 = k_8 = 0,$$
$$k_1 = k_3 = k_5 = k_7 = k_4 = k_6 = 1,$$
$$B = 0{,}4, \qquad D = 3.$$

On voit que pour A compris entre 1,03 et 1,31, X peut adopter trois concentrations correspondant chacune à un état stationnaire différent du système. L'analyse des équations cinétiques montre toutefois que la valeur médiane (région de la courbe à pente positive) n'est pas observable physiquement car elle correspond à un état instable.

Dans un système comportant uniquement des réactions mono ou bimoléculaires et deux constituants intermédiaires — cas envisagé ici — il est aisé de déduire de la démonstration générale de Othmer et Scriven [4] que la diffusion des seules espèces intermédiaires ne peut avoir qu'un

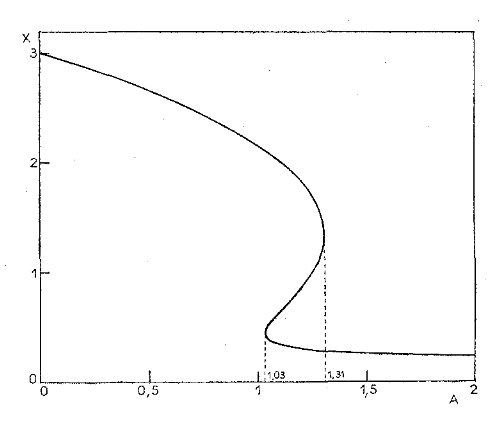


Fig. 1. — Variation de la concentration en X en fonction de celle de A dans l'état stationnaire homogène.

rôle de stabilisation des états stationnaires. En d'autres termes, la diffusion des produits X et Y ne peut, à elle seule, conduire à un état inhomogène. Pour parvenir éventuellement à un tel résultat, il faut donc considérer la diffusion d'au moins un troisième composé. Pour des raisons de commodité de calcul, on a choisi à cet effet l'espèce A. Dans ces conditions, les équations cinétiques gouvernant le comportement du système s'écrivent

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{dX}{dt} = k_3\,BY - k_4\,XY - k_5\,X^2 + k_6\,DX - k_7\,XY + k_8\,E + D_x\dfrac{\partial^2 X}{\partial r^2}, \\ \dfrac{dY}{dt} = k_1\,A - k_2\,Y - k_7\,XY + k_8\,E + D_y\dfrac{\partial^2 Y}{\partial r^2}, \\ \dfrac{dA}{dt} = -\,k_1\,A + D_A\dfrac{\partial^2 A}{\partial r^2}, \end{cases}$$

en supposant :

— la validité de la loi de Van't Hoff pour décrire la transformation chimique ;

— la validité de la seconde loi de Fick pour décrire la diffusion ;

— l'indépendance réciproque des diffusions de A, X et Y (matrice des coefficients de diffusion diagonale).

En outre, on se limite, pour simplifier, à l'étude d'un problème unidimensionnel (coordonnée r).

Considérons alors une certaine région de l'espace aux frontières de laquelle est maintenu un état stationnaire homogène stable. La résolution numérique ([11]) du système (1) montre qu'il est possible, sous certaines conditions, de voir apparaître une organisation spatiale du milieu au sein de cette région, par suite de la diffusion des espèces A, X et Y. Ce résultat est illustré par la figure 2 qui représente la variation de concentration du composé X en fonction de r lorsqu'on impose à l'extérieur

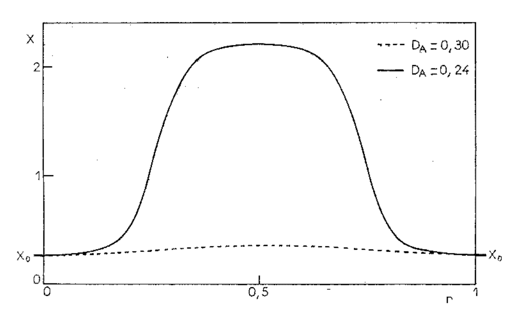


Fig. 2. — Variation spatiale de la concentration en X ($D_x = D_y = 0{,}001$).

l'état stationnaire correspondant à $A = 1{,}5$, avec $D_x = D_y = 0{,}001$. Selon la valeur du coefficient de diffusion de A, on obtient deux configurations nettement distinctes, l'une où X varie très peu ($D_A = 0{,}30$; courbe en pointillés), l'autre où, pour une valeur très voisine ($D_A = 0{,}24$; courbe en trait plein), la concentration en X se trouve multipliée par un facteur 10 dans un certain domaine. Il est clair que, d'une courbe à l'autre, D_A franchit une valeur critique correspondant au seuil d'instabilité de la première configuration.

La structure spatiale ainsi mise en évidence se distingue nettement des autres structures déjà connues [([1]), ([2]), ([3]), ([9])] par deux caractéristiques fondamentales : non-périodicité et stabilité. Cette dernière constitue, évidemment, la propriété nouvelle la plus importante. Quels que soient l'état de départ ou la perturbation considérés, on obtient toujours le même état inhomogène non périodique, qui est entièrement déterminé par le schéma réactionnel et par les valeurs des paramètres ([12]). Bien entendu, l'origine profonde de ce résultat doit être recherchée dans la présence d'états stationnaires multiples. Un autre caractère original de cette structure spatiale réside dans le fait qu'elle subsiste lorsque les coefficients de diffusion des différentes espèces sont égaux. La condition néces-

saire d'apparition d'une instabilité due à la diffusion énoncée à ce propos par Edelstein ([5]) ne s'applique donc pas à un système présentant des états multistationnaires. Enfin, comme dans l'exemple étudié par Herschkowitz-Kaufman et coll. [([6]), ([9])], la structure est localisée dans l'espace, déterminant elle-même des frontières « naturelles » distinctes de celles où le monde extérieur impose une contrainte.

L'analyse complète des conditions d'apparition au sein d'un système du type d'instabilité exposé ici ne peut être effectuée que numériquement et cas par cas, en faisant appel à la méthode du potentiel local ([7]).

Le genre de structure spatiale décrit ci-dessus offre, en raison de sa stabilité, une possibilité d'interprétation des phénomènes mettant en jeu une production élevée (ou, au contraire, très faible) d'une substance donnée dans une région limitée de l'espace. On pourrait ainsi imaginer, par exemple, qu'au sein d'une masse de macromolécules autoréplicatives en compétition ([8]) la production d'une espèce particulière se trouve fortement favorisée de la sorte, par suite des conditions locales. D'un point de vue pratique, la mise en œuvre d'une structure de ce type offrirait éventuellement le moyen de résoudre un problème de séparation de composés.

(*) Séance du 7 août 1972.

([1]) A. M. TURING, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London), B, 237, 1952, p. 37.
([2]) I. PRIGOGINE et G. NICOLIS, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 3542.
([3]) R. LEFEVER, *J. Chem. Phys.*, 49, 1968, p. 4977.
([4]) H. G. OTHMER et L. E. SCRIVEN, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 8, 1969, p. 302.
([5]) B. B. EDELSTEIN, *J. Theor. Biol.*, 26, 1970, p. 227.
([6]) M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN et J. PLATTEN, *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.*, 57, 1971, p. 26.
([7]) P. GLANSDORFF et I. PRIGOGINE, *Structure, stabilité et fluctuations*, Masson, Paris, 1971.
([8]) M. EIGEN, *Naturwis.*, 58, 1971, p. 465.
([9]) M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN et C. NICOLIS, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 1890.
([10]) C. VIDAL, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1713.
([11]) On a utilisé ici une méthode de Runge-Kutta au quatrième ordre.
([12]) En l'état actuel de la théorie il ne semble pas possible de démontrer ceci en toute généralité. La conclusion avancée ici s'appuie donc sur de nombreux calculs numériques ayant mis en évidence l'unicité de la solution obtenue.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33400 Talence,
Gironde.

POLAROGRAPHIE. — *Comportement polarographique du phtalaldéhyde.*

Note (*) de MM. **Maurice Person**, **Jean-Marie Meunier** et **Daniel Beau**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de la réduction polarographique du phtalaldéhyde est rendue délicate par l'hydratation du carbonyle. Par coulométrie à potentiel contrôlé, on montre que le mécanisme dépend de la concentration et du pH. En milieu acide on isole, selon la composition du solvant, différents produits pour lesquels une structure est proposée. Des résultats analogues sont obtenus pour le thiophène-2.3 dicarbaldéhyde.

Le mécanisme de la réduction polarographique des dicarbaldéhydes aromatiques et hétérocycliques a fait l'objet d'un nombre limité de travaux. Seuls, l'iso et le téré-phtalaldéhydes ont été étudiés en détail. Peu d'auteurs se sont interessés au phtalaldéhyde lui-même, car les polarogrammes ont des hauteurs très faibles et sont difficiles à interpréter. L'influence de l'hydratation du carbonyle sur la morphologie des vagues a été envisagée par Furman et Norton (1), et signalée à nouveau par Zuman (2) dans un travail consacré aux dérivés disubstitués du benzène. Au laboratoire, Galland (3) a isolé en milieu acide un produit de la réduction du phtalaldéhyde, mais n'en a pas déterminé la formule. Dans le cadre de recherches consacrées au mécanisme de réduction polarographique de dérivés aromatiques et hétérocycliques bifonctionnels, on a tenté de préciser, tout d'abord, le comportement du phtalaldéhyde.

L'évolution des polarogrammes en fonction du pH conduit à envisager, comme Furman et Norton, l'existence en solution de deux formes électroréductibles : le phtalaldéhyde libre **1** et son monohydrate **2**, en équilibre avec une troisième forme non électroactive. Cette troisième forme peut être, soit le monohydrate cyclique **3**, soit le dihydrate **4**. Si le dihydrate **4** existe en solution, il doit résulter de l'hydratation directe du phtalaldéhyde; il est en effet peu probable qu'il puisse se former à partir de **2**.

En milieu aqueux tamponné, le phtalaldéhyde présente deux vagues de réduction dont les $E_{1/2}$ (*fig.* 1) et les courants limites, i_1 et i_2 (*fig.* 2), dépendent du pH. La première vague est due à la réduction du phtalaldéhyde non hydraté **1**, la seconde à celle du monohydrate **2** et éventuellement de l'hydroxyméthyl-2 benzaldéhyde **5** formé au premier stade. Les influences respectives du groupement alcool et du groupement hydrate d'aldéhyde sur la facilité de réduction du second carbonyle doivent en effet être du même ordre de grandeur. La réduction de **2** en l'hydrate de l'hydroxyméthyl-2 benzaldéhyde **5** doit s'accompagner de la perte d'une molécule d'eau pour donner **5** réductible dans la même zone de potentiel.

On doit noter qu'en milieu acide, contrairement à ce qui se passe généralement pour la réduction des aldéhydes aromatiques, le second stade de la réaction électrochimique s'effectue en une vague unique.

Sur la figure 2, on note une remontée de i_1 en milieu très acide ainsi qu'en milieu alcalin. Ces variations de i_1 peuvent être attribuées à une catalyse acido-basique de déshydratation du monohydrate **2** ou du dihydrate **4** en phtalaldéhyde libre. A pH < 0, la valeur de i_1 est voisine de celle correspondant à un processus à 2 F; à pH > 11, elle est encore inférieure à 1 F. Le courant i_2 croît aussi en milieu neutre et alcalin. Cette

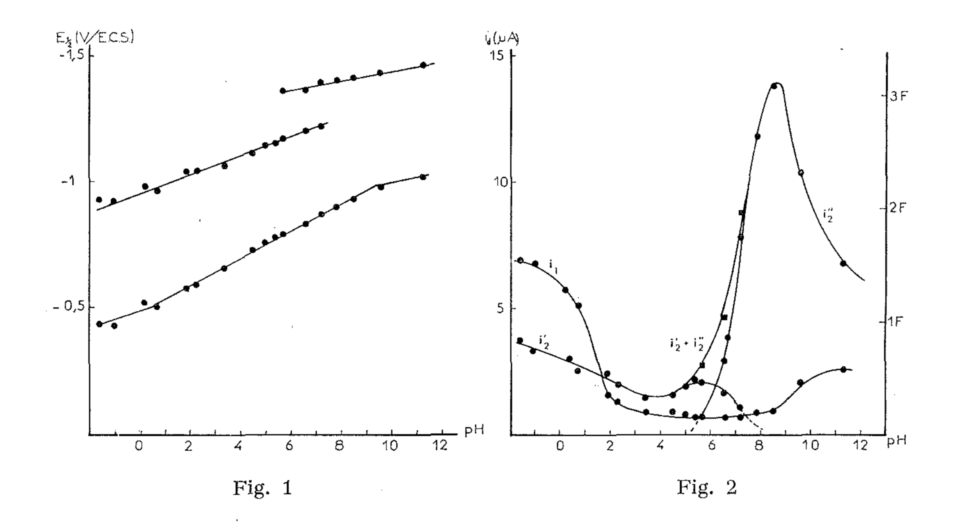


Fig. 1 Fig. 2

croissance est surtout sensible en milieu neutre et i_2 passe par une valeur maximale supérieure à 3 F vers pH 8, alors que dans cette zone, i_1 conserve une valeur faible. Cette augmentation de i_2 peut être attribuée à une catalyse basique, soit de déshydratation du dihydrate **4** en monohydrate **2**, soit d'ouverture de la forme cyclique **3** du monohydrate. Cette catalyse s'effectuerait à une valeur du pH plus faible que celle qui correspond à l'apparition du phtalaldéhyde **1** à partir de **2**. Entre pH 5 et 8, la seconde vague est scindée et les deux vagues de scission (i'_2 et i''_2) présentent une évolution caractéristique d'un processus où intervient une réaction de préprotonation.

Pour préciser le mécanisme de la réduction, des mesures par voltammétrie à balayage linéaire de tension, par coulométrie et par électrolyse à potentiel contrôlé ont été effectuées.

Par voltammétrie cyclique, et en accord avec les observations de Galland ([3]), on montre qu'il y a formation en milieu acide d'un radical relativement stable. Par analogie avec les résultats obtenus par Zuman ([4]) lors de l'étude

du téréphtalaldéhyde, on doit envisager qu'il y a formation, après transfert de 2 F sur la forme diprotonée de **1** d'un biradical **6** susceptible de se réoxyder :

6

Il y aurait attaque simultanée des deux groupements carbonyle. Le biradical **6** peut non seulement exister sous forme d'un ène-diol mais également donner une forme cyclique (isobenzofuranne) et se transformer ensuite en hydroxyméthyl-2 benzaldéhyde **5**. En raison de l'hydratation des carbonyles, les seules données polarographiques ne permettent pas de choisir entre ces différents mécanismes.

L'étude coulométrique par électrolyse sur nappe de mercure, au niveau de la première vague, donne un nombre apparent de faradays (n) qui dépend du pH et dans une certaine mesure de la concentration du dépolarisant. Les valeurs ainsi déterminées sont comprises entre 1 et 2 en milieu acide (à pH 0, $n = 1{,}8$ pour $c = 10^{-3}$ M/l; $n = 1{,}0$ pour $c = 10^{-1}$ M/l), voisines de 1 en milieu faiblement acide (à pH 4,75, $n = 1{,}3$ pour $c = 10^{-3}$ M/l) et peu différentes de 1 ou inférieures à 1 en milieu neutre ou alcalin (à pH 8,5, $n = 0{,}9$ pour $c = 10^{-3}$ M/l; $n = 0{,}6$ pour $c = 10^{-1}$ M/l). Ces valeurs peuvent s'expliquer si l'on envisage la possibilité de certaines interactions entre le dépolarisant sous l'une de ses formes et le biradical **6** (milieu acide) ou le radical obtenu après transfert de 1 F (milieu alcalin). Sur la seconde vague, en milieu neutre, lorsque i_2 est maximal, une coulométrie indique une réduction globale à 4 F. Par chromatographie en phase gazeuse, on met en évidence la formation de dihydroxyméthyl-1.2 benzène **7**.

Après électrolyse à potentiel contrôlé, en milieu acide (pH < 1) en présence d'une faible proportion d'éthanol, on isole un produit dont la formule brute est $C_{20}H_{22}O_4$. L'étude du spectre de RMN et du spectre de masse montre qu'il s'agit d'un dimère auquel on peut, sans tenir compte des possibilités d'isomérie optique, attribuer la structure **8**, $R = C_2H_5$.

8

En présence de 5 à 10 % de méthanol, on isole un composé **9** de même structure ($R = CH_3$). En solution purement aqueuse, on isole à nouveau

un dimère **10** pour lequel les résultats d'analyse élémentaire et de spectrométrie de masse sont en accord avec la structure précédente (R = H). Le composé **10** se transforme en **8** ou **9** lorsqu'il est placé en milieu acide en présence de l'alcool correspondant. Ceci suggère que **10** est vraisemblablement le produit primaire de la réaction électrochimique, l'apparition de **8** ou **9** provenant d'une réaction chimique ultérieure. Enfin, on note que **8** et **9** ne sont électroréductibles à aucun pH alors que **10** donne à partir de pH 6 une vague qui présente un caractère cinétique (coefficient de température, 8 %; $i = kh^{0,1}$). Cette vague a un $E_{1/2}$ voisin de celui de la seconde vague du phtalaldéhyde. Au voisinage de pH 5, quelle que soit la composition du solvant, on isole toujours le dimère sous la forme **10**. En milieu alcalin, **8**, **9** et **10** n'ont pu être isolés, et en accord avec les résultats coulométriques, le mécanisme de la réduction doit alors être différent.

Pour tenter de généraliser les résultats précédents et compléter l'étude du mécanisme de la réduction du phtalaldéhyde, l'examen du comportement polarographique de dicarbaldéhydes hétérocycliques ainsi que du diacétyl-1.2 benzène et du dibenzoyl-1.2 benzène a été entrepris. Les premiers résultats obtenus semblent indiquer que les dicétones-1.2 benzéniques se réduisent selon un mécanisme différent de celui du phtalaldéhyde Par contre, par électrolyse du thiophène-2.3 dicarbaldéhyde, les isostères des composés **8** et **9** ont été isolés.

(*) Séance du 21 août 1972.

(1) N. H. Furman et D. R. Norton, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 1111.
(2) P. Zuman, O. Manousek et S. K. Vig, *J. Electroanal. Chem.*, 19, 1968, p. 147.
(3) G. Galland, *Thèse de 3e cycle*, Dijon, 1969.
(4) Yu. Kargin, O. Manousek et P. Zuman, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 1966, p. 443.

Laboratoire
de Polarographie organique
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
M. I. P. C.,
boulevard Gabriel,
21000 *Dijon,*
Côte-d'Or.

SPECTROCHIMIE. — *Nouvelles bandes du système* A $^1\Pi \rightarrow$ X $^1\Sigma^+$ *de* SiO. Note (*) de MM. **Gérard Bosser**, **Joseph Lebreton** et **Louis Marsigny**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude spectroscopique de la décharge du type Schüler dans un mélange de tétrachlorure de silicium et d'oxygène a mis en évidence douze bandes nouvelles du système A $\rightarrow$ X de SiO : 4-4, 5-5, 6-6, 7-7, 6-7, 5-7, 6-8, 4-7, 5-8, 6-9, 4-8, 5-9. Certaines d'entre elles ont été analysées.

Technique expérimentale. — L'étude est faite à l'aide d'un spectrographe « Hilger and Watts » E 777 dont les caractéristiques principales sont les suivantes : réseau plan, 1200 traits/mm blazé à 5 000 Å, montage d'Ebert, dispersion de 1,25 Å/mm vers 2 600 Å dans le 3e ordre.

Les spectres photographiés dans le 3e ordre, sont obtenus au moyen d'un tube de Schüler modifié selon une technique décrite précédemment [(1), (2)].

Le filtre est réalisé à partir de sulfate de nickel et de cobalt (3). Le débit d'oxygène est réglé autour de 0,12 g/h, celui de $SiCl_4$ vaut sensiblement 6 g/h.

Analyse vibrationnelle. — Les bandes principales du système A $\rightarrow$ X de SiO ont été étudiées par un certain nombre d'auteurs, en particulier Lagerqvist, Uhler, Singh et coll. qui ont précisé la nature des perturbations de l'état A $^1\Pi$ [(4) à (9)]. Les résultats fournis par ces derniers, nous ont permis de déterminer la position des bandes nouvelles : 4-4, 5-5, 6-6, 7-7, 6-7, 5-7, 6-8, 4-7, 5-8, 6-9, 4-8, 5-9. Le tableau I donne les longueurs d'onde des têtes de bandes étudiées.

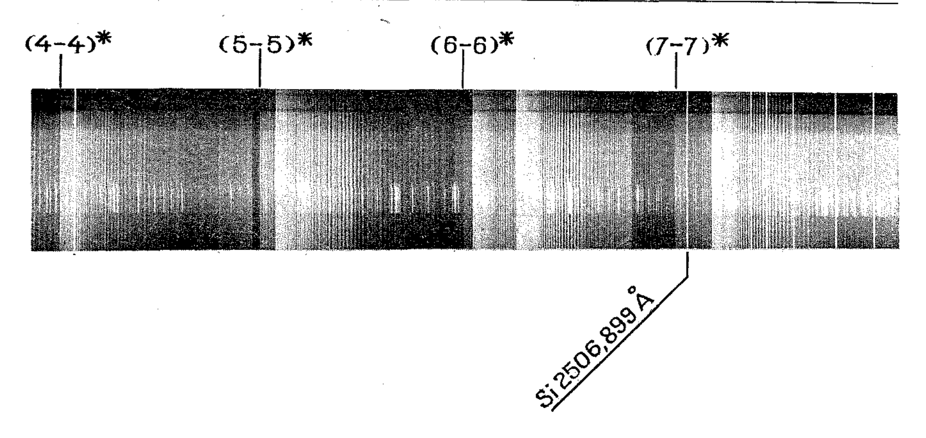
Tableau I

Longueurs d'onde des têtes (Å)

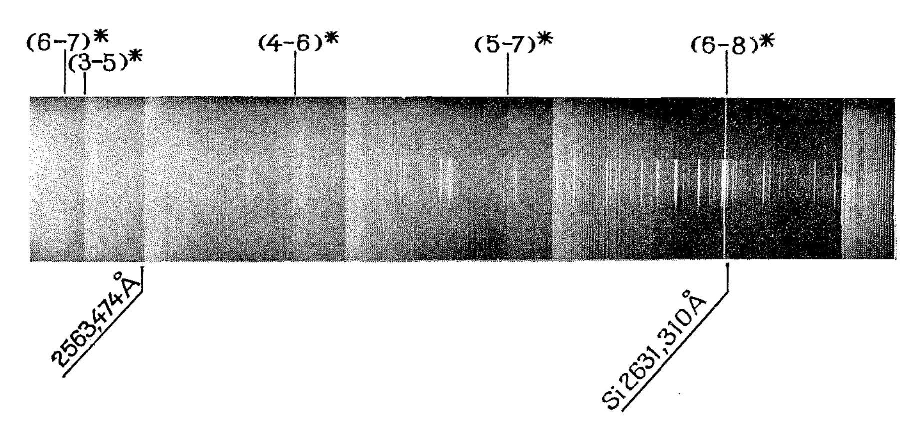
4-4	2 433,5	5-7	2 606,1 (**)
5-5	2 457,0	6-8	2 631,6 (**)
6-6	2 481,0	4-7	2 660,7 (**)
7-7	2 505,6	5-8	2 686,6 (**)
3-5	2 556,9 (*)	6-9	2 712,7
6-7	2 554,2	4-8	2 744,6
4-6	2 581,2 (*)	5-9	2 771,2

(*) Déjà signalées mais non classées (4). (**) Signalées en absorption (10).

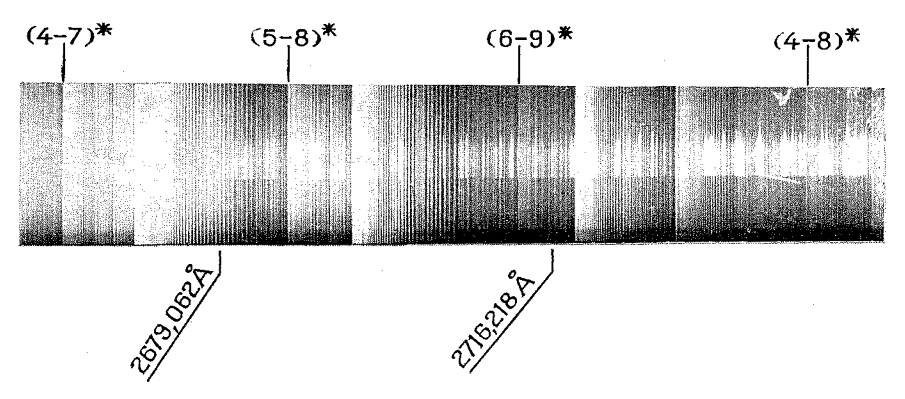
Analyse rotationnelle. — La définition des termes rotationnels et les combinaisons à effectuer sont données par G. Herzberg (11). Les origines



Séquence $\Delta v = 0$



Séquence $\Delta v = 2$



Séquence $\Delta v = 3$

Ensemble du spectre obtenu dans le 3ᵉ ordre négatif; dispersion moyenne 1,25 Å/mm.
* Bandes obtenues au laboratoire.

sont déterminées à partir des branches Q. Le tableau II résume l'ensemble des résultats obtenus. Les origines notées (*) et (**) ont été respectivement déterminées à partir de l'analyse rotationnelle et de la tête de bande.

TABLEAU II

Origines des bandes

v v'.....	0	1	2	3
0	42 640,$_{75}$	43 480,$_{14}$	44 306,$_{91}$	45 124,$_{00}$
1	41 410,$_{73}$	–	–	–
2	40 193,$_{22}$	–	41 859,$_{6}$ (•)	–
3	38 987,$_{04}$	39 826,$_{8}$ (•)	40 653,$_{3}$ (•)	–
4	–	–	–	40 275,$_{1}$ (•)
5	36 610,$_{5}$	37 450,$_{8}$	38 277,$_{7}$ (•)	39 093,$_{3}$ (•)
6	–	36 280,$_{0}$	37 105,$_{6}$	–
7	–	–	35 948,$_{3}$	36 763,$_{7}$
8	–	–	34 801,$_{2}$	–
9	–	–	–	–

v v'.....	4	5	6	7
0	45 925,$_{00}$	–	–	–
1	44 696,$_{75}$	45 487,$_{50}$	–	–
2	–	–	–	–
3	–	–	–	–
4	41 077,$_{8}$ (*)	–	–	–
5	–	40 683,$_{8}$ (**)	–	–
6	38 725,$_{0}$ (*)	–	40 290,$_{4}$ (**)	–
7	37 566,$_{7}$ (*)	38 357,$_{4}$ (*)	39 132,$_{5}$ (*)	39 895,$_{0}$ (**)
8	36 420,$_{2}$ (*)	37 210,$_{3}$ (*)	37 986,$_{3}$ (**)	–
9	–	36 074,$_{8}$ (**)	36 851,$_{6}$ (*)	–

(•) Analysée au laboratoire.
(*), (**) Bandes nouvelles (*voir* le texte).

Les constantes vibrationnelles de l'état fondamental sont déduites du tableau II :

$$\omega''_e = 1\,241{,}5_3\ \text{cm}^{-1}, \qquad x''_e\,\omega''_e = 5{,}96\ \text{cm}^{-1}; \qquad y''_e\,\omega''_e = 0{,}06_3\ \text{cm}^{-1}.$$

CONCLUSION. — Le tableau précédent montre que des niveaux vibrationnels élevés ont été peuplés dans les deux états A et X. L'étude rotationnelle des bandes non encore analysées se poursuit et permettra

sans doute de préciser les constantes vibrationnelles ainsi que les niveaux d'énergies des états perturbateurs.

(*) Séance du 3 mai 1972.

(1) L. MARSIGNY, J. LEBRETON et J. FERRAN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 220.
(2) L. MARSIGNY, J. LEBRETON et J. FERRAN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 176.
(3) C. L. BRAGA et M. D. LUMB, *J. Sci. Instrum.*, 43, 1966, p. 341.
(4) DE GRAMONT et WATTEVILLE'S, *Comptes rendus*, 147, 1908, p. 239.
(5) W. JEVONS, *Proc. Roy. Soc. London*, 106, 1924, p. 174.
(6) P. SAPER, *Phys. Rev.*, 42, 1932, p. 498.
(7) D. SHARMA, *Proc. Nat. Acad. India*, 14, série A, 1944, p. 37.
(8) A. LAGERQVIST et U. UHLER, *Ark. Fys.*, 6, 1953, p. 95.
(9) B. J. SINGH et K. N. U. PADHYA, *Indian J. Phys.*, 43, 1969, p. 665.
(10) R. P. MAIN, A. L. MORSELL et W. J. HOOKER, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 8, 1968, p. 1527.
(11) G. HERZBERG, *Spectra of diatomic molecules*, D. Van Nostrand.

Laboratoire de Chimie générale,
Spectroscopie Moléculaire,
Faculté des Sciences,
Parc de Grandmont,
37200 *Tours.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des irrégularités d'enchaînement du polysulfure de propylène par résonance magnétique nucléaire du carbone* 13. Note (*) de Mlle Sylvie Boileau, MM. Hervé Cheradame, Nicolas Spassky, Kenneth Ivin et Edwin Lillie, transmise par M. Georges Champetier.

Les configurations d'échantillons de polysulfure de propylène obtenus par des polymérisations anioniques et cationiques ont été étudiées par résonance magnétique nucléaire pulsée du carbone 13. La comparaison des spectres de différents polymères a permis de montrer que le carbone tertiaire est stéréosensible et aussi de déceler des irrégularités d'enchaînement.

L'examen des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton à 100 MHz d'échantillons de polysulfure de propylène deutérié et non deutérié préparés avec différents amorceurs a permis à K. J. Ivin et coll. [(1), (2), (3)] d'évaluer la tacticité de ces polymères. La résonance magnétique nucléaire du carbone 13 apporte une plus grande simplification dans l'étude de la configuration des polysulfures de propylène.

Tableau I

Déplacements chimiques des atomes de carbone du polysulfure de propylène par rapport aux atomes de carbone du tétraméthylsilane en parties par million

(Spectres effectués à 60°C dans un mélange CCl_4/C_6D_6 : 90/10)

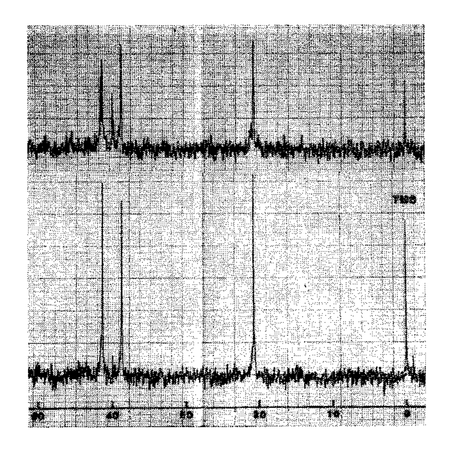
Référence du polymère		>CH		—CH_2—	—CH_3
I (tartrate de cadmium)	–	41,2	–	38,6	20,7
II (allylthiolate de cadmium)	–	41,1	–	38,5	20,6
III (allylthiolate de zinc)	41,3	41,1	–	38,5	20,7
IV (carbazylcésium)	41,3	41,1	–	38,6	20,6
V ($AlCl_3$)	41,4	41,2	39,9	38,6	20,7
VI ($Mg(ClO_4)_2$)	41,4	41,2	39,8	38,6	20,6

Nous avons déjà montré que le carbone tertiaire est stéréosensible en comparant des spectres d'échantillons amorphes et cristallins (4). Dans le présent travail nous analysons le spectre de RMN du carbone 13 d'un polysulfure de propylène de cristallinité élevée préparé à partir de monomère optiquement actif ainsi que les spectres de polymères obtenus à l'aide d'amorceurs cationiques.

Résultats. — Les échantillons ont été mis en solution dans du tétrachlorure de carbone contenant 10 % de benzène deutérié (300 mg de polymère dans 5 ml de solvant). Les spectres de RMN du carbone 13 à 25 MHz

ont été obtenus en découplant les atomes de carbone des atomes d'hydrogène (découplage par bruit) et en utilisant la technique d'accumulation des spectres à l'aide de la transformation de Fourier avec un appareil « PFT 100 JEOL ».

Dans le tableau I, nous avons rassemblé les valeurs des déplacements chimiques observés pour les différents polymères. Nous avons indiqué les résultats trouvés précédemment [4] pour des polysulfures préparés avec des amorceurs anioniques. Les spectres des échantillons I et V sont représentés sur la figure.



Spectres de RMN du carbone 13 totalement découplé du proton des polysulfures de propylène I (tartrate de cadmium) *en bas*, et V ($AlCl_3$) *en haut* (60°C. Solution dans le mélange CCl_4/C_6D_6 : 90/10, 500 accumulations).

Les polymères préparés avec $ZnCO_3$ et $CdCO_3$ donnent des spectres analogues à celui de l'échantillon III. Les polymères préparés avec Et_3OBF_4, le salicylate de zinc, $AlCl_3$ et $Mg(ClO_4)_2$ présentent des spectres identiques entre eux.

Nous avons fait des mesures de temps de relaxation longitudinale des différents atomes de carbone de l'échantillon V obtenu avec $AlCl_3$, selon la méthode déjà décrite [4]. Les résultats figurent dans le tableau II. Nous donnons pour comparaison les valeurs précédemment obtenues pour les polymères II et IV [4].

Discussion. — La mesure précise des déplacements chimiques des pics présentés par le polymère I permet d'attribuer sans ambiguïté le pic du groupement CH correspondant aux enchaînements isotactiques. En effet, il a été montré que le tartrate de cadmium se comportait comme un amorceur anionique lors de la polymérisation du sulfure de propylène optiquement actif [5] et que le polymère obtenu possédait une configuration isotactique d'après des mesures de diffraction de rayons X [6].

Les polymères amorphes III et IV préparés avec l'allylthiolate de zinc et le carbazylcésium présentent deux pics de résonance qui appartiennent au même carbone tertiaire de la chaîne comme nous l'avons déjà montré [4]. En comparant des polymères de cristallinité différente, nous avons établi que ce dédoublement est dû à une stéréosensibilité du carbone tertiaire. A la fréquence à laquelle nous avons travaillé (25 MHz) nous n'avons observé apparemment que des effets de configuration de diades, et non de triades comme on pouvait l'espérer. Une étude des modèles moléculaires des différentes configurations est en cours et permettra peut-être d'élucider ce point.

TABLEAU II

Temps de relaxation longitudinale des différents atomes de carbone du polysulfure de propylène

(Mesures effectuées à 60°C)

	Temps de relaxation longitudinale (s)				
Échantillon	>CH			—CH_2—	—CH_3
II (allylthiolate de cadmium).......	–	1,30	–	0,70	1,40
IV (carbazylcésium)................	1,30	1,40	–	0,65	1,40
V ($AlCl_3$).........................	1,50	1,40	1,40	0,90	1,30

Les polymères V et VI obtenus à l'aide d'amorceurs cationiques présentent des spectres tout à fait analogues entre eux. En plus des pics figurant déjà dans les spectres des polymères III et IV, on observe l'apparition de petits pics ainsi qu'un pic relativement important situé à $39{,}9.10^{-6}$. La mesure des temps de relaxation longitudinale T_1 des différents atomes de carbone bien que peu précise, permet d'attribuer ce dernier pic au carbone tertiaire (*voir* tableau II). Un spectre de demi-découplage effectué sur le polymère V confirme ce résultat. Ces nouveaux pics peuvent provenir des irrégularités d'enchaînement tête à tête et queue à queue. En effet, s'il a été montré que l'ouverture du cycle du sulfure de propylène se fait de façon prépondérante sur le carbone méthylénique lors des attaques nucléophiles (addition normale : A), par contre l'ouverture entre l'atome de soufre et l'atome de carbone substitué peut devenir importante lors des attaques électrophiles [7] (addition inverse : B). Cette ouverture se fait d'ailleurs avec inversion de configuration du carbone asymétrique comme le montre le faible pouvoir rotatoire observé pour le polysulfure de propylène préparé à partir de monomère optiquement actif par voie cationique par rapport à celui préparé par voie anionique [5]. La multiplicité observée des pics résulterait de la présence

de trois types de structures AAA, ABB et ABA. La présence d'enchaînements tête à tête et queue à queue a déjà été mise en évidence pour les polyoxydes de propylène par dégradation sélective des polymères à l'état de diols simples [8].

(*) Séance du 16 août 1972.
[1] K. J. Ivin et M. Navratil, *J. Pol. Sci.*, B, 8, 1970, p. 51.
[2] K. J. Ivin et M. Navratil, *J. Pol. Sci.*, A 1, 9, 1971, p. 1.
[3] K. J. Ivin, E. D. Lillie, P. Sigwalt et N. Spassky, *Macromolecules*, 4, 1971, p. 345.
[4] S. Boileau, H. Cheradame, P. Guérin et P. Sigwalt, *J. Chim. Phys.* (sous presse),
[5] N. Spassky et P. Sigwalt, *Europ. Pol. J.*, 7, 1971, p. 7.
[6] H. Sakakihara, Y. Takahashi, H. Tadokoro, P. Sigwalt et N. Spassky, *Macromolecules*, 2, 1969, p. 515.
[7] N. V. Schwartz, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 388.
[8] C. C. Price, R. Spector et A. L. Tumolo, *J. Pol. Sc .*, A 1, 5, 1967, p. 407.

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire
associé au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris*

et

Department of Chemistry,
The Queen's University of Belfast,
BT 9-5 AG, *Belfast.*
Northern Ireland.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude en spectrographie infrarouge des groupements* NH *d'un dioxadiazaspirophosphoranne comportant un atome d'azote en position apicale.* Note (*) de Mme **Raymonde Mathis**, MM. **Yves Charbonnel** et **Jean Barrans**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les deux vibrateurs NH du phényl-8 dioxa-1.4 triaza-6.7.8 phospha^{V}-5 spiro-4.4 nonène-7 ont en spectrographie infrarouge des comportements très différents (fréquence, anharmonicité, effet de solvants). Le recouvrement azote-phosphore ($\ddot{N}$—P) est nettement moins important pour la liaison axiale que pour la liaison équatoriale.

Ce composé, décrit récemment [1], a été étudié en spectrographie infrarouge pour :

— apporter des éléments de confirmation de sa structure;

— étudier le comportement des groupements (P)—NH : fréquences ν_{0-1}, ν_{0-2}, anharmonicité $\Delta\nu_{1-2}$, variation des nombres d'ondes dans les solvants, intensités A_{0-1} des bandes ν_{0-1} (NH);

— comparer ces résultats à ceux déjà obtenus pour d'autres spirophosphoranes.

A l'état solide, les groupements N (H)^1 et N (H)^2 donnent lieu à deux bandes intenses à 3 370 et 3 310 cm^{-1}, correspondant aux vibrations ν (NH. . . N), et le vibrateur P—H à trois bandes à 2 395, 2 373 et 2 350 cm^{-1} (on observe généralement deux ou trois bandes correspondant au groupement P—H dans les spirophosphorannes).

— En solution dans le tétrachlorure de carbone, on observe une bande intense, fortement dissymétrique vers les faibles nombres d'ondes.

On l'a décomposée, à l'aide d'un analyseur de courbes « Dupont 310 », en deux bandes correspondant respectivement à chacun des deux groupements NH; on a ainsi pu déterminer avec précision les maximums correspondants et atteindre les pourcentages de l'intensité intégrée d'absorption correspondant à chaque vibrateur; on a ensuite déterminé l'intensité de chacune des deux bandes en multipliant, par le pourcentage correspondant, l'intensité totale de la bande $\int_{\nu_1}^{\nu_2} (1/cl) \operatorname{Log}_e (I_0/I)\, d\nu$, mesurée par pesée pour un intervalle de nombres d'ondes $\nu_2 - \nu_1 = 150$ cm^{-1} autour du maximum de la bande. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I, dans lequel sont également consignés les nombres d'ondes ν N (H)^1, ν N (H)^2 observés dans un ensemble de solvants plus ou moins polaires et les quantités $2\,\Delta\nu_{1-2} = 2\,\nu_{0-1} - \nu_{0-2}$ dans le tétrachlorure de carbone.

Le tableau II permet la comparaison des valeurs des différentes grandeurs étudiées avec celles mesurées pour le groupement (P) N̲H̲ dans quelques spirophosphorannes de structure voisine [[2] à [5]] et dans un composé du phosphore trivalent [6].

TABLEAU I

ν_{0-1} (CCl_4)	ν_{0-2} (CCl_4)	$2\,\Delta\nu_{1-2}$
3 479 cm^{-1}	6 820 cm^{-1}	138 cm^{-1}
3 462 »	6 775 »	150 »

Solvants	(^{a}) N—$(H)^1$	N—$(H)^2$	(^{b}) C (mole/l)	l (cm)	A totale	% A_1	% A_2	A_1	A_2
Hexane.	3 487	3 470	10^{-3}	2	1,96	74	26	1,45	0,51
Chloroforme.	3 472	3 460	$5,55.10^{-4}$	2	1,71	70	30	1,20	0,51
Sulfure de carbone. . . .	3 468	3 459	$5,55.10^{-4}$	3	1,74	73	27	1,27	0,47
Chlorure de méthylène.	3 464	3 455	$3,86.10^{-4}$	7	2,04	68	32	1,39	0,65
Benzène.	3 460	–	2.10^{-4}	3,98	1,96	74	26	1,45	0,51
Acétonitrile.	Vers 3 460		Moyennes.	–	1,83	72	28	1,35	0,53
Dioxanne.	3 360	3 400							
Éther.	3 320	3 380							
Pyridine.	3 240	3 350							
Solide (KBr).	3 310	3 370							

(^{a}) Variation de la fréquence (cm^{-1}) des vibrateurs NH en fonction des solvants.
(^{b}) Résultats des mesures de l'intensité (10^7.mole^{-1}.cm) des vibrateurs NH (Solv. CCl_4).
Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer », modèle 125.

INTERPRÉTATION DE CES RÉSULTATS. — 1° Les deux fréquences ν_{NH} du composé (I) étudié ici correspondent à des nombres d'ondes élevés, caractéristiques des groupements (P) NH des spirophosphorannes ([3]).

Le nombre d'ondes observé à 3 479-3 480 cm^{-1} pour les composés (I), (III), (IV), peut être attribué vraisemblablement au groupement N $(H)^1$ du motif

—N=C(φ)—NH—(P)

que l'on retrouve dans ces trois composés; le nombre d'onde le plus faible (3 462 cm^{-1}) est, par suite, attribuable au groupement N $(H)^2$. Il est intéressant de remarquer que la substitution des hydrogènes du cycle dioxaphospholanne par quatre méthyles introduit la même variation du nombre d'onde (+ 3 cm^{-1}) en passant de (VI) à (VII) ou de (I) à (II).

2° Les valeurs des anharmonicités $2\,\Delta\nu_{1-2}$ (138 et 150 cm^{-1}), des intensités A_{0-1} (1,35 et 0,53.10^7 mole^{-1}.cm) et des abaissements des nombres d'ondes $\nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$ (120 et 62 cm^{-1}) mettent en évidence deux vibrateurs NH très différents; l'un N $(H)^1$ possède un proton très mobile, l'autre

TABLEAU II

Composés	ν_{0-1} (cm^{-1})	ν_{0-2} (cm^{-1})	$2\,\Delta\nu_{1-2}$	A_{0-1} (10^7 $mole^{-1}$. cm)	$\nu_{CCl_4} - \nu_{dioxanne}$	Réf.
I	3 479-3 480 N (H)[1]	6 820	138	1,35	120	–
	3 462-3 463 N (H)[2]	6 775	150	0,53	62	–
II	3 482-3 483 N (H)[1]	6 825	139	–	–	–
	3 465 N (H)[2]	6 780-6 785	∼150	–	–	(5)
III	3 480	6 825	135	1,5	180	(2)
IV	3 465	6 795	135	1,53	205	(4)
V	3 479-3 480 N (H)[1]	6 820-6 825	135	–	190	(2)
	3 458-3 457 N (H)[2]	6 775	141	–	100	(2)
VI	3 485	6 830	140	0,57	94	(3)
VII	3 488	6 836	140	–	88	(3)
VIII	3 435 et 3 402	6 715 et 6 650	155	–	69	(6)

N (H)[2] un proton moins mobile, se rapprochant du proton (N) — H du composé (VIII) du phosphore trivalent.

Ceci est très cohérent avec une position *apicale* de l'atome d'azote N (H)[2]. On sait en effet, *voir* par exemple (7), que de deux liaisons P—X, l'une axiale, l'autre équatoriale, la liaison axiale est la plus longue.

Ceci correspond à un moins bon recouvrement azote-phosphore $(N-\ddot{P})$ et, par suite, à un groupement NH moins « acide » (anharmonicité mécanique plus élevée, intensité plus faible, effet moins important des solvants polaires).

(*) Séance du 24 juillet 1972.

(1) Y. Charbonnel et J. Barrans, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2209.
(2) R. Mathis, M. Barthelat, L. Lopez et J. Barrans (à paraître).
(3) R. Mathis, R. Burgada et M. Sanchez, *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 1201.
(4) R. Mathis et R. Burgada, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1156.
(5) Y. Charbonnel, J. Barrans et R. Mathis (travail en cours).
(6) R. Mathis et R. Burgada (travail en cours).
(7) F. Ramirez et coll., *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1185.

Laboratoire de Chimie physique II,
Université Paul Sabatier,
31077 *Toulouse-Cedex,*
Haute-Garonne.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la tétraméthyl-*2.2.4.4 *cyclobutanedione-*1.3. Note (*) de M. **Claude Riche**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La tétraméthyl-2.2.4.4 cyclobutanedione-1.3 cristallise dans le groupe spatial C 2/*m*. La symétrie moléculaire est 2/*m*, ce qui entraîne un cycle plan pour le cyclobutane.

L'étude de la conformation privilégiée des cycles du cyclobutane et de ses dérivés a fait l'objet de nombreuses recherches ([1]). Celle de la tétraméthyl-2.2.4.4 cyclobutanedione-1.3 a longtemps posé un problème. On peut admettre maintenant avec Chen et Le Fèvre ([2]) qu'en solution, le cycle de ce composé est légèrement plissé et oscille autour du plan moyen.

L'étude de sa structure cristalline a été abordée en 1956 par Friedlander et Robertson ([3]). Ces auteurs en choisissant le groupe spatial C 2/*m* parmi les groupes possibles : C 2, C *m* et C 2/*m* imposent un cycle plan pour le cyclobutane. Par suite du petit nombre d'intensités mesurées : 70 pour les trois strates équatoriales, et des superpositions atomiques qui se produisent sur les projections, la structure proposée n'a pu être affinée.

La connaissance de ces petits cycles étant intéressante sur le plan théorique, nous avons repris cette étude afin de définir la conformation adoptée par la tétraméthyl-2.2.4.4 cyclobutane dione-1.3 dans l'état cristallin et d'en préciser la géométrie.

Tableau I

Coordonnées atomiques

Les écarts types sont donnés entre parenthèses

	x/a	y/b	z/c
O	0,237 62 (31)	0	—0,207 39 (44)
C_1	0,111 05 (35)	0	—0,094 29 (48)
C_2	0,130 79 (34)	0	0,144 25 (46)
C_3	0,230 59 (37)	0,123 31 (25)	0,257 60 (42)
H_1	0,219 6 (5)	0,116 1 (4)	0,428 5 (6)
H_2	0,376 5 (5)	0,121 6 (3)	0,285 3 (5)
H_3	0,172 7 (4)	0,200 4 (2)	0,169 4 (5)

Les cristaux, recristallisés dans l'alcool éthylique, se présentent sous la forme de plaquettes incolores. Ils appartiennent au système monoclinique. Les groupes spatiaux compatibles avec les extinctions étant : C 2, C *m* et C 2/*m*. Les paramètres de la maille mesurés sur des clichés de cristal tournant et de Weissenberg ont pour valeurs :

$$a = 6,50 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 10,20 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 6,43 \pm 0,03 \text{ Å}, \quad \beta = 102^\circ \pm 1^\circ.$$

Les cristaux se sublimant très rapidement à l'air, nous les avons scellés dans des tubes de Lindeman. Sous l'action des rayons X ils deviennent opalescents puis blancs en perdant leur pouvoir diffractant. Nous avons dû changer de cristal à chaque strate et nous avons ainsi enregistré six strates en tournant autour de l'axe $\vec{c}$ — axe d'allongement des plaquettes.

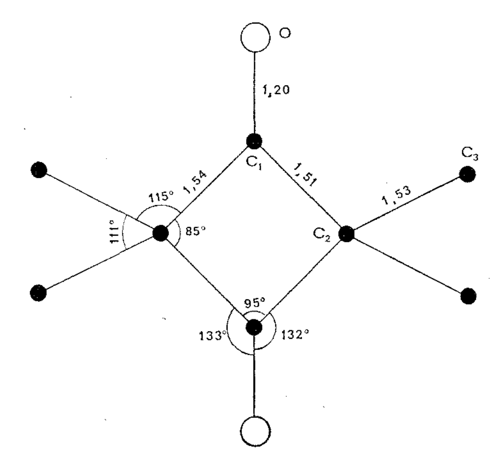


Fig. 1

Les intensités ont été mesurées avec un microdensitomètre manuel et corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et du dédoublement dû à la structure fine de la radiation utilisée (Cu K_α).

TABLEAU II

Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

Le facteur de température de chaque atome est de la forme

$$\exp[-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl)].$$

Les écarts types sont donnés entre parenthèses.

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O.........	238 (5)	225 (4)	272 (9)	0	127 (5)	0
C_1.........	195 (5)	86 (2)	189 (10)	0	65 (5)	0
C_2.........	177 (5)	88 (2)	190 (10)	0	34 (5)	0
C_3.........	288 (6)	116 (3)	305 (11)	—37 (3)	23 (6)	—34 (3)

Coefficients d'agitation thermique isotrope des atomes d'hydrogène

	B
H_1..........................	6,9 (6)
H_2..........................	6,9 (7)
H_3..........................	5,4 (6)

Les paramètres atomiques ont été affinés par la méthode des moindres carrés dans le groupe spatial C $2/m$ et en partant des coordonnées publiées par Friedlander et Robertson. Dans ce groupe spatial la molécule est en position spéciale, l'unité asymétrique étant formée par : un des quatre

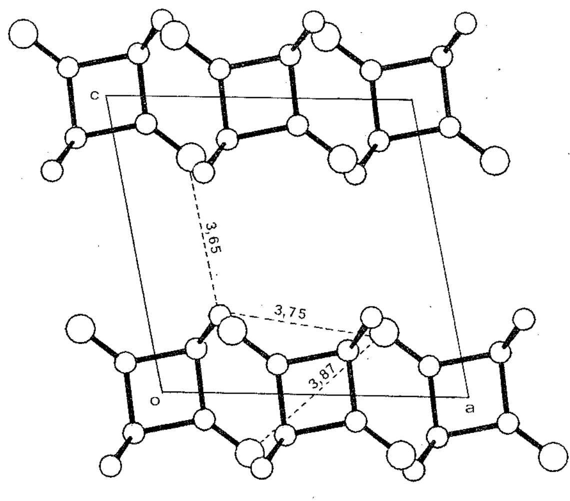


Fig. 2

méthyles en position générale, un atome d'oxygène et deux atomes de carbone adjacents du cycle dans le plan miroir.

Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur une série différence totale. Au cours de cet affinement une pondération des facteurs de structure du type $w_{\text{H}} = 1/\sigma^2 = 1/(a + b\,F_0 + c\,F_0^2)$ a été utilisée. Cette pondération a été modifiée à chaque fois que cela s'est révélé nécessaire. Les intensités des réflexions les plus intenses ont été corrigées, d'une manière empirique, de l'extinction secondaire. Le facteur d'accord final avec 385 facteurs de structure observés était de

$$R = \frac{\sum \left| F_0 - |F_c| \right|}{\sum |F_0|} = 0{,}068.$$

Les coordonnées atomiques et les facteurs de température sont rassemblés dans les tableaux I et II.

Les longueurs de liaisons et les angles de valence sont indiqués sur la figure 1. La précision est de 0,007 Å sur une distance et de 0°,4 sur un angle.

La figure 2 représente la projection $x\,O\,z$ du contenu de la maille. Les distances intermoléculaires sont toutes du type distances de Van der Waals.

Nous avons également tenté d'affiner les paramètres de cette structure dans les groupes spatiaux C *m* et C 2. Ce dernier n'implique pas un cycle plan. Dans les deux cas l'accord entre les facteurs de structure observés et calculés ne s'est pas amélioré. On peut donc considérer que la tétraméthyl-2.2.4.4 cyclobutane dione-1.3 cristallise dans le groupe spatial C 2/*m* et par conséquent le cycle est plan dans l'état solide.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) J.-B. Lambert et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3884.
(2) C. Y. Chen et R. J. W. Le Fèvre, *Aust. J. Chem.*, 18, 1965, p. 1293.
(3) P. H. Friedlander et J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 3083.

Laboratoire de Cristallochimie,
Faculté des Sciences,
Tour 44,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des N-haloimides sur les trialcoylphosphites.* Note (*) de MM. **Émile Gaydou**, **Gilbert Peiffer**, **André Guillemonat** et **Jean-Claude Traynard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de quatre N-haloimides (NBS, NBP, NCS et NCP) sur le triméthyl et le triéthylphosphite, conduit uniquement à des N-(dialcoyl phosphonyl) succinimides ou phtalimides. Compte tenu des conditions opératoires, les résultats sont en faveur d'une attaque du phosphite sur l'halogène.

Le mécanisme de l'attaque des trialcoylphosphites sur les N-haloimides est encore à l'heure actuelle fortement controversé ([1]).

Schéma I

Mukaiyama ([2]) propose une attaque du phosphite sur l'oxygène de la fonction imide (schéma I, attaque 1) alors que Tsolis ([3]) propose une attaque sur l'halogène (schéma I, attaque 2).

Nous avons fait réagir du triméthyl phosphite (TMP) et du triéthyl phosphite (TEP) sur le N-bromosuccinimide NBS), le N-bromophtalimide (NBP), le N-chlorosuccinimide (NCS) et le N-chlorophtalimide (NCP), à différentes températures, en utilisant de l'éther anhydre comme solvant.

Dans tous les cas nous isolons, avec de bons rendements, les N-(dialcoyl phosphonyl) succinimides ou phtalimides (tableau).

TABLEAU

Action des trialcoylphosphites sur les N-haloimides :

$$(RO)_3P + Y-X \rightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-Y + RX$$

R	Y—X	Tempér. de réaction (°C)	Produit obtenu	F (°C)	Rdt (%)	Analyse centésimale C (%) Calc.	C (%) Tr.	N (%) Calc.	N (%) Tr.	H (%) Calc.	H (%) Tr.
CH_3	NBS	—20	$(CH_3O)_2P(O)$—N succinimide	84	80	34,78	34,8	6,76	6,7	4,83	4,7
	NCS	+35			70	34,78	34,6	6,76	6,8	4,83	4,7
C_2H_5	NBS	—20	$(C_2H_5O)_2P(O)$—N succinimide	87	77	40,85	41,0	5,96	5,8	5,96	5,9
	NCS	+35			72	40,85	41,5	5,96	5,9	5,96	5,8
CH_3	NBP	—20	$(CH_3O)_2P(O)$—N phtalimide	73	85	47,06	47,5	5,49	5,4	3,92	4,0
	NCP	+35			68	47,06	47,1	5,49	5,5	3,92	3,9
C_2H_5	NBP	—20	$(C_2H_5O)_2P(O)$—N phtalimide	112	80	50,88	50,0	4,95	5,0	4,95	4,9
	NCP	+35			75	50,88	50,5	4,95	4,9	4,95	5,0

Nous n'avons pu obtenir les produits du type (B) signalés par Hettler à Lichtenthaller [4] avec le NCS ou le NCP, qui résulteraient de la réaction de Perkow.

$$(CH_3O)_3P + O=C(CH_2CH_2)C(=O)N\text{-}Cl \longrightarrow (CH_3O)_2P(=O)-O-C(CH_2CH_2)C(=O)=N + CH_3Cl$$

(B)

Nous avons essayé de synthétiser l'oxo-5 pyrroline-1 yl-2 phosphate diméthylique (B) en faisant réagir le sel d'argent du succinimide sur le bromophosphonate de diméthyle suivant un mode opératoire utilisé par Incremona (5) pour préparer le tertiobutoxy-2, oxo-5 tétrafluoro-3.3.4.4 pyroline-1 :

$$\text{(CF}_2\text{)}_2\text{(CO)}_2\text{N}^{\ominus}\,\text{Ag}^{\oplus} + (CH_3)_3C{-}Br \longrightarrow \text{tertiobutoxy-2 oxo-5 tétrafluoro-3.3.4.4 pyrroline-1}$$

Mais notre essai ne nous a permis d'isoler que le composé du type (A) avec un rendement de 10-15 %.

$$(CH_3O)_2P(O){-}Br + (CH_2)_2(CO)_2N^{\ominus}\,Ag^{\oplus} \longrightarrow (CH_3O)_2P(O){-}N(CO)_2(CH_2)_2 \quad (A)$$

(le chemin vers (B), $(CH_3O)_2P(O){-}O{-}C{=}N{-}C{=}O$ cyclique, est barré)

La réaction du NCS et du NCP sur les phosphites est peu violente et s'arrête à 0°C. Dans le cas du NBS et du NBP la réaction est encore rapide à — 20°C. Ce phénomène est en faveur d'une attaque du phosphite sur l'halogène. En effet, Borowitz (6) a montré que la réaction de la triphényl-phosphine sur les α-haloacétophénones est une réaction du deuxième ordre et que c'est le phosphore qui attaque le carbone porteur de l'halogène. Avec l'α-chloro acétophénone, la réaction est environ 100 fois moins rapide qu'avec l'α-bromo-acétophénone.

Si l'on avait une attaque sur l'oxygène (8) du carbonyle de la fonction imide comme le propose Mukaiyama (2), on devrait observer une plus grande réactivité avec le NCS et le NCP par analogie avec ce que l'on peut constater dans le cas de la réaction de Perkow où l'attaque du phosphite s'effectue sur le carbone du carbonyle de la cétone α-chlorée ou α-bromée (9).

Une étude quantitative est en cours actuellement et fera l'objet d'un Mémoire plus détaillé.

(*) Séance du 3 juillet 1972.

(1) *Tropics in Phosphorus Chemistry*, 6, Interscience Publishers, 1969.
(2) O. Mitsunobu, T. Obata et T. Mukaiyama, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 101.

(3) A. K. Tsolis, W. E. Mc Ewen et C. A. Vanderwerf, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 3217.

(4) F. W. Lichtenthaler, *Chem. Rev.*, 61, 1961, p. 607.

(5) J. H. Incremona et J. C. Martin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 627.

(6) I. J. Borowitz et H. Parnes, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3560.

(7) Y. Ogata et M. Yamashita, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4670; *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 2527.

(8) Ogata (7) a montré que l'attaque se fait sur le carbone du carbonyle dans le cas de benziles diversement substitués.

(9) J. J. Borowitz, S. Firstenberg, G. B. Borowitz et D. Schuessler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1623.

Institut Universitaire de Technologie
de Marseille-Nord,
Traverse Susini,
13397 *Marseille-Cedex* 4,
Bouches-du-Rhône.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés thermodynamiques du sulfure d'or.* Note (*) de Mme **Anne de Cugnac-Pailliotet** et M. **Jacques Pouradier**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Les données concernant les propriétés thermodynamiques du sulfure aureux sont peu nombreuses et la seule valeur du produit de solubilité (10^{-13}) que nous ayons trouvée dans la littérature ne semble pas pouvoir être retenue, car elle est incompatible avec la précipitation du sulfure aureux à partir de composés peu dissociés [(1), (2), (3)], tels le complexe cyané $Au(CN)_2^-$ dont le pK est 38,8 [(4), (5)].

La mesure du produit de solubilité de Au_2S implique de déterminer simultanément la concentration des ions sulfure et celle des ions aureux libres en équilibre avec un précipité.

Technique opératoire. — Les mesures ont porté sur des suspensions de sulfure aureux obtenues par additions progressives d'une solution titrée d'aurothiocyanate dans une solution de sulfure d'ammonium. L'aurothiocyanate a été choisi comme sel de base en raison de sa stabilité en solution (6).

La concentration des ions sulfure libres est déduite des quantités de réactifs introduits et celle des ions aureux est déterminée à l'aide de la pile :

Électrode d'or	Solution de sulfure alcalin contenant du sulfure aureux en suspension	Électrode au calomel saturée munie d'un pont de nitrate de potassium

Les potentiels étant longs à se stabiliser, il est nécessaire de suivre leur évolution après chaque addition de réactif et de ne retenir que les valeurs invariantes pendant plusieurs heures. Nous verrons d'ailleurs plus loin que cette précaution n'est pas entièrement satisfaisante et que des états métastables subsistent parfois longuement.

La suspension expérimentée est thermorégulée à $25^\circ \pm 1$. Elle est maintenue sous atmosphère inerte (azote R).

Électrode d'or. — Le choix de l'électrode indicatrice est très important car, plus encore qu'avec les aurochlorures (7), la réponse dépend de l'état de surface. Il n'est pas rare de trouver des électrodes qui, plongeant dans une suspension contenant un excès de sulfure, prennent des potentiels apparemment stables différant de plus de 100 mV, le potentiel le plus bas correspondant toujours à l'électrode qui a été conservée le plus longtemps en présence de sulfure.

La différence disparaît si l'on ajoute suffisamment d'or pour précipiter la totalité du sulfure et réapparaît, parfois un peu amoindrie, lorsqu'on repasse en excès de sulfure.

Le désaccord s'amenuise progressivement si l'on maintient plusieurs jours les deux électrodes dans une solution de sulfure alcalin, l'évolution se faisant toujours vers les potentiels les plus négatifs. Les modifications d'aspect laissent supposer que les électrodes se sont recouvertes d'une mince couche de sulfure d'or et qu'elles fonctionnent alors comme des électrodes à sel. Cette hypothèse semble d'ailleurs confirmée par la reproductibilité des électrodes ainsi préparées qui, plongées dans des solutions de sulfure, prennent des potentiels obéissant à la loi de Nernst.

pK de l'acide sulfhydrique. — L'ionisation de l'acide sulfhydrique a fait l'objet de plusieurs études [(8), (9)] et après avoir envisagé les causes d'erreur inhérentes à chacune d'elles, nous avons retenu les valeurs $pK_1 = 7{,}05$ et $pK_2 = 12{,}9$ recommandées par G. Charlot (10).

Potentiel standard du système Au^0/Au^+. — Les ions aquo de l'or (I) sont instables et réagissent rapidement :

— en oxydant l'eau avec précipitation d'or métallique ;

— en dismutant avec formation de complexes hydroxo de l'or (III).

Cette instabilité s'oppose à toute détermination précise du potentiel standard du système Au^0/Au^+ et des valeurs extrêmement dispersées (1,4 à 2,4 V) lui ont été attribuées. Une étude critique des techniques de mesure nous a conduits à adopter la valeur 1,691 V citée dans plusieurs tables de constantes.

Résultats expérimentaux. — Il fallait d'abord s'assurer que l'équilibre du système étudié est bien régi par la dissociation du sulfure aureux. Pour cela, on a vérifié que les produits de solubilité mesurés

$$K_{Au_2S} = [Au^+]^2\,[S^{--}] \tag{1}$$

étaient indépendants des concentrations des réactifs.

Aux pH expérimentés (entre 8 et 12), la quasi-totalité du sulfure est à l'état d'ions HS^- et l'activité des ions $S^=$ se déduit de celle du sulfure total en solution par l'équation

$$pH = pK_2 + \log\frac{[S^{--}]}{[HS^-]} \simeq pK_2 + \log\frac{[S^{--}]}{[\text{sulfure en solution}]}. \tag{2}$$

Par ailleurs, l'activité des ions aureux est reliée au potentiel E_{Au} de l'électrode d'or par la loi de Nernst

$$E_{Au} = E^0 + \frac{RT}{F}\log\,[Au^+], \tag{3}$$

E^0 étant le potentiel normal du système Au^0/Au^+.

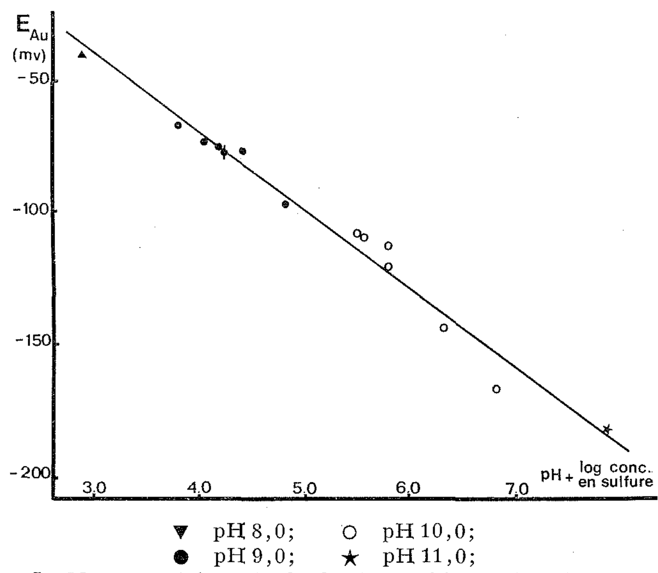
L'association de ces trois équations fournit une relation dont tous les termes, K_{Au_2S} excepté, peuvent être déterminés expérimentalement :

$$(4)\quad E_{Au} = E^0 + \frac{2,3026\ RT}{2\ F}[\log K_{Au_2S} - (pH - pK_2) - \log (\text{sulfure en solution})\ \gamma],$$

γ étant le coefficient d'activité des ions HS^-.

Cette équation implique des relations linéaires :

a. à pH constant, entre E_{Au} et le logarithme décimal de la concentration en sulfure;



▼ pH 8,0; ○ pH 10,0;
● pH 9,0; ★ pH 11,0;
Φ Moyenne et incertitude de six expériences identiques.

b. à concentration constante en sulfure, entre E_{Au} et le pH, les coefficients angulaires étant dans les deux cas égaux à $-2,3026\ RT/2\ F$ ou $-29,57$ mV par unité de log à 25°.

Ces prévisions sont bien vérifiées par l'expérience et, dans les systèmes de coordonnées envisagés, chaque série de mesures définit une droite dont la pente est toujours voisine du coefficient théorique (tableau).

TABLEAU

pH	Domaine de concentration en sulfure étudié	$\frac{dE_{Au}}{d\ \log.\ \text{conc. en sulfure ou}\ d\ pH}$
9,15	0,9 à $1,7.10^{-5}$	—30,8
10,00	2,8 à $7,6.10^{-5}$	—29,3
10,00	2,0 à $8,6.10^{-4}$	—30,4
11,00	0,8 à $7,9.10^{-5}$	—28,1
12,0	0,8 à $6,0.10^{-5}$	—33,9
9,0 à 12,0	$5,0.10^{-5}$	—30,4

La représentation graphique se simplifie si au lieu de considérer séparément le pH et la concentration en sulfure, on envisage ces deux variables conjointement et reporte E_{Au} en fonction de la somme pH + log conc. en sulfure. On obtient ainsi une relation univoque qui groupe tous les résultats sur une même courbe.

Les différences entre les électrodes utilisées ayant introduit des fluctuations gênantes, on a repris ces mesures avec une électrode unique choisie en raison de sa reproductibilité de réponse. Avec un facteur de corrélation supérieur à 0,99, les résultats de ces nouveaux essais définissent dans un domaine étendu de variation (cinq unités de log) une droite (*fig.*) dont la pente (— 29,9 mV) calculée par la technique du moindre carré des écarts est conforme aux prévisions. Cet accord montre que le potentiel de l'électrode est bien conditionné par la dissociation du sulfure aureux et justifie le calcul du produit de solubilité. D'après les données de la figure, le produit de solubilité de Au_2S serait égal à 4.10^{-69}. En fait, l'incertitude afférente à cette estimation est assez élevée car, malgré les précautions prises pour préparer les électrodes d'or, les différences de réponse sont importantes et l'analyse critique de tous nos résultats conduit à

$$pK_{Au_2S} = 68,4 \pm 1,0 \quad \text{à } 25^oC.$$

A ce pK correspond une enthalpie libre de formation du sulfure d'or à partir de ses ions en solution égale à

$$\Delta G_F = - RT \log K_{formation} = - 93,2 \text{ kcal.mole}^{-1},$$

soit en ajoutant les ΔG_F^0 des ions S^{--} et Au^+ [22,1 et 39,0 kcal.mole^{-1} ([11])] une enthalpie libre standard de formation de + 6,9 kcal.mole^{-1} à 25°C.

(*) Séance du 16 août 1972.

(1) Hofman et Krüss, *Chem. Ber.*, 20, 1887, p. 2361 et 2704, cité par P. Hagenmuller dans *Nouveau Traité de Chimie minérale* de P. Pascal, III, Masson et Cie, 1960, p. 729.

(2) E. F. Rosenblatt, *Encyclopedia of Chemical Technology*, E. R. Kirk and D. F. Othmer ed., The Interscience Encyclopedia Inc., New York, 7, p. 287.

(3) H. Hirsch, A. de Cugnac, M. C. Gadet et J. Pouradier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1327.

(4) G. Bodländer, *Chem. Ber.*, 36, 1903, p. 3933-3945.

(5) J. Pouradier et M. C. Gadet, *Sci. Ind. Phot.*, [2], 39, 1968, p. 85-90.

(6) J. Pouradier et M. C. Gadet, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1467-1473.

(7) Ch. Tschappat et E. Robert, *Helv. chim. Acta*, 37, 1954, p. 333-344.

(8) On trouvera une bibliographie des principaux travaux sur ce sujet dans l'article de M. L. Josien et G. Sourisseau, *Nouveau Traité de Chimie minérale* de P. Pascal, XIII, Masson et Cie, 1960, p. 1049-1050.

(9) G. Schwarzenbach, O. Gübeli et H. Züst, *Chimia*, 12, 1958, p. 84-86.

(10) G. Charlot, *Les réactions chimiques en solution*, Masson et Cie, 1969, p. 383.

(11) *Techniques de l'Ingénieur*, Paris, Constantes K 610.

Centre de Recherches
de la Société Kodak-Pathé,
30, rue des Vignerons,
94300 Vincennes,
Val-de-Marne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence de l'autoévolution des facteurs d'action pression et température au cours d'une déshydratation endothermique.* Note (*) de MM. **Gilles Bertrand**, **Michel Lallemant** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, transmise par M. Georges Champetier.

Les variations d'intensité des raies de diffraction X du sulfate de cuivre pentahydraté, observées au cours de sa décomposition en trihydrate semblent mettre en évidence au niveau de microdomaines du grain une importante autoévolution des facteurs température et pression due à l'endothermicité de la réaction et au dégagement gazeux qu'elle provoque.

Les courbes anormales de vitesse v (P) et v (T) relatives à la décomposition endothermique de certains hydrates et ammoniacates ont toujours été déterminées à partir de thermogrammes. La vitesse ainsi évaluée est donc celle de la perte de masse de l'échantillon. Il nous a paru intéressant d'effectuer par diffraction des rayons X, une étude parallèle en utilisant la vitesse de disparition de l'édifice solide initial et celle d'apparition de la phase cristalline nouvelle.

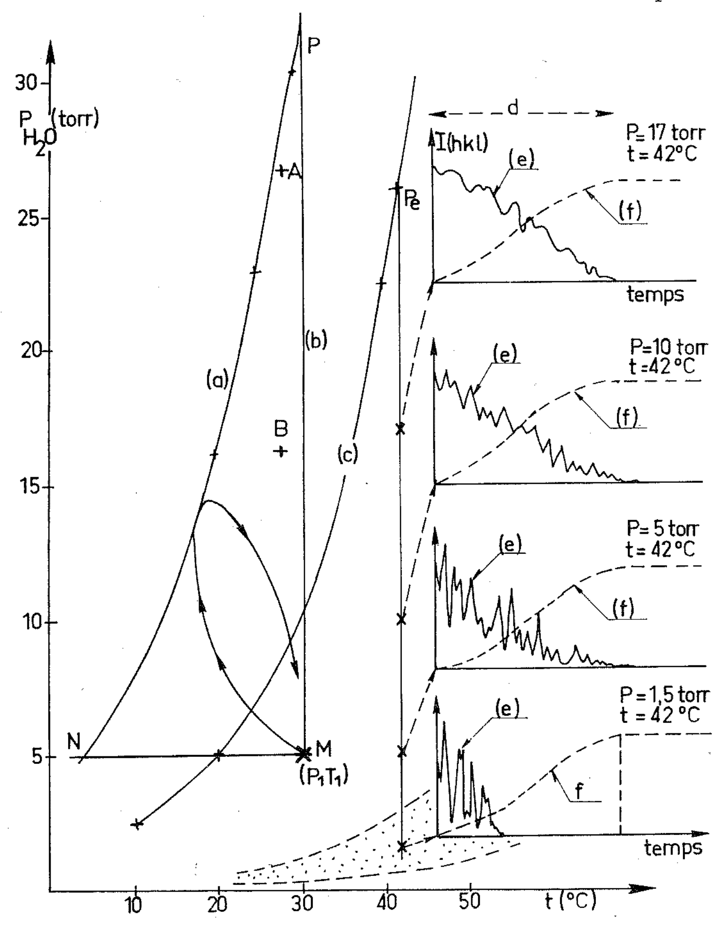
Cette étude, appliquée à la décomposition du sulfate de cuivre pentahydraté en trihydrate, a mis en évidence des phénomènes inattendus dont la description et l'interprétation font l'objet de la présente Note.

Ces phénomènes furent observés en utilisant soit un monocristal du sel initial, soit une poudre (20 à 100 μ) disposée sur un porte-échantillon normal ou sur métal déployé. Dans ce dernier cas l'épaisseur du lit est réduit à 1 ou 2/10 de millimètre, ce qui correspond à la superposition de seulement trois à quatre couches de grains. L'échantillon est placé dans une cellule diffractométrique chauffante et le mode d'application des contraintes P et T provoquant la décomposition est indiqué dans une Note précédente [1].

L'intensité des raies de diffraction est suivie soit en bloquant le compteur proportionnel dans une position de Bragg correspondant au sommet d'un des pics étudié et appartenant à la phase initiale ou à la phase transformée, soit en balayant un étroit domaine angulaire où apparaît la raie étudiée ou un petit groupe de raies. Dans les deux cas, les résultats sont identiques.

La figure montre des enregistrements $I_{(hkl)} = f$ (temps). Sur chacun d'eux on remarque, durant le déroulement de la réaction, des variations importantes de l'intensité de la raie (*hkl*) du pentahydrate suivie, alors que dans le même temps, l'intensité d'une des raies du trihydrate présente une croissance normale.

De telles expériences furent reproduites en appliquant au système initial des contraintes (valeurs de la pression et de la température) s'éloignant progressivement de la zone de stabilité du pentahydrate.



(*e*) Courbe de la variation d'intensité d'un pic de diffraction du sulfate de cuivre pentahydraté.

(*f*) Courbe de croissance de l'intensité de pic de diffraction du sulfate de cuivre trihydraté.

(*a*) Courbe de tension de vapeur de la solution saturée du sulfate de cuivre pentahydraté.

(*b*) Domaine de stabilité du pentahydrate solide.

(*c*) Courbe d'équilibre $CuSO_4, 5\,H_2O \rightleftharpoons CuSO_4, 3\,H_2O + 2\,H_2O$.

(*d*) Durée de réaction. Ce temps, qui est variable suivant les contraintes appliquées, a été ramené ici à la même valeur pour toutes les expériences dans un but de simplification.

La figure rend compte des résultats obtenus et son examen permet deux remarques : 1° l'importance des variations d'intensité des raies du pentahydrate s'accentue depuis la pression d'équilibre P_e jusqu'à la zone,

en pointillés, figurant le domaine où la vitesse de perte de masse de l'hydrate initial est ralentie [1]; 2° lorsque les contraintes P et T sont situées dans cette zone de ralentissement, la raie (*hkl*) du pentahydrate disparaît complètement bien avant que la transformation de ce sel en trihydrate soit complète. On remarque au contraire que si les valeurs P et T se situent au-dessus ou au-dessous de cette zone les rayons X continuent « à voir » des quantités variables du sel initial restant jusqu'à sa transformation complète en trihydrate.

N'ayant pas trouvé d'arguments valables étayant l'installation de modifications du facteur de structure F_{hkl} ou d'orientations coopératives de microdomaines du sel initial, nous avons envisagé la possibilité de destructions et de reconstructions successives de l'édifice cristallin, ce qui pourrait avoir lieu si des solubilisations et des recristallisations du sel initial se produisaient au cours de la déshydratation.

Cette hypothèse semble vérifiée par les observations suivantes. Lorsque l'échantillon est amené en un point A (*fig.*) très voisin de la courbe de tension de vapeur de la solution saturée du pentahydrate, des variations d'intensité des raies de diffraction sont observées; elles disparaissent totalement si le même échantillon est porté à une température et une pression telles que celles correspondant à un point B du domaine de stabilité du pentahydrate, l'intensité de la raie observée reste constante en fonction du temps. Enfin, comme nous l'avons décrit précédemment, si les contraintes imposées mettent le système hors d'équilibre et provoque la réaction, des variations d'intensité sont à nouveau observées.

On peut donc penser qu'il se produit dès les premiers instants de la réaction un autorefroidissement dû à l'endothermicité et une augmentation de pression due au dégagement gazeux, qui affectent les microdomaines de sel, sous-jacents dans le grain, à ceux décomposés ou en cours de décomposition. Étant donné la faible conductibilité thermique du sulfate de cuivre et la production d'une couche déshydratée qui gêne la diffusion gazeuse, l'autoévolution, des facteurs d'action pression et température devient suffisamment importante pour que leurs valeurs atteignent celles d'un des points de la courbe de tension de vapeur de la solution saturée ou plus exactement d'une courbe située à droite de cette dernière sur le diagramme pression-température, car il convient en fait d'envisager la condensation de l'eau dans les capillaires, formés par l'apparition de microdomaines déshydratés.

Il est possible que la conjonction de la contrainte imposée par l'expérimentateur et de l'autoévolution des facteurs d'action soit susceptible de produire, en fonction du temps et du degré d'avancement de la réaction, des cycles (T, P) ayant l'allure de celui schématisé sur la figure. Pour une contrainte P_1 T_1, ce cycle serait inscrit dans le triangle MNP sans que l'on puisse en déterminer l'implantation exacte. Cette hypothèse explique

également le fait que le phénomène n'affecte pas le trihydrate formé, la courbe de pression de vapeur de la solution saturée de ce sel ne pouvant être atteinte puisqu'elle est située sur le diagramme d'équilibre à des températures supérieures à celles que nous avons imposées.

Le fait que l'on n'observe pas de disparition complète de la raie étudiée au cours de ses variations d'intensité (sauf dans la zone P, T de ralentissement de la vitesse) semble montrer que le phénomène a lieu au niveau du grain. L'évaluation de la pénétration des rayons X dans le sulfate de cuivre pentahydraté montre en effet, que 82 % de l'information qu'ils fournissent provient d'une épaisseur de solide d'environ 20 μ, 15 % de 20 à 40 μ et 3 % au-delà de cette profondeur.

En conclusion, ce sont les variations d'intensité des raies de diffraction du sulfate de cuivre pentahydraté au cours de sa transformation en trihydrate qui nous ont permis de mettre en évidence l'importance des fluctuations des valeurs de la pression et de la température au niveau de microdomaines granulaires dans le cas d'une réaction endothermique produisant un dégagement gazeux.

Nous sommes amenés à penser que la prise en considération de l'auto-évolution des facteurs d'action aidera à dégager les véritables lois de vitesse en fonction de la pression et de la température et à comprendre certains phénomènes provoqués par la mise hors d'équilibre d'un système, tels par exemple les courbes d'avancement à marche [2] et le ralentissement de la vitesse de perte de masse dans un domaine pression-température éloigné du domaine de stabilité du sel initial.

(*) Séance du 16 août 1972.

(1) M. LALLEMANT, G. BERTRAND et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 519.

(2) M. LALLEMANT et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 312.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel*, 21000 *Dijon*,
Côte-d'Or.

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Étude infrarouge de la bande de vibration* ν (C = ^{18}O) *du formyl-*2 *furanne, du formyl-*3 *furanne et du formyl-*3 *thiophène.* Note (*) de M. Claude G. Andrieu, Mmes Colette Chatain-Cathaud, Marie-Claude Fournie-Zaluski et M. Bernard Roques, présentée par M. Jean Lecomte.

Les profils des bandes de vibration de valence ν (C=O) du formyl-2 furanne, du formyl-3 furanne et du formyl-3 thiophène et des mêmes composés enrichis en ^{18}O montrent que les dédoublements observés ne proviennent pas de la présence d'isomères de conformation. La forme de la bande ν (CO) du deutérioformyl-2 furanne est également discutée.

Le formyl-2 furanne présente deux isomères de conformation OO-*cis* (*c*) et OO-*trans* (*t*); le rapport des populations des deux conformères serait voisin de 5 dans le benzène à 25°C (1) et voisin de 9 dans le diméthyléther à — 110°C (2).

Le dédoublement de la bande carbonyle observé en infrarouge a été attribué à la présence des deux isomères de conformation [(3) à (6)]. Très récemment Meakins (7) remettait en cause cette interprétation confirmant ainsi ce que nous annoncions dans un Mémoire consacré au formyl-2 thiophène (8).

Afin d'examiner cette éventualité dans cette région, nous avons étudié les formyl-2 et formyl-3 furanne ainsi que le formyl-3 thiophène à l'aide des composés enrichis en ^{18}O [en milieu acide l'échange isotopique se fait facilement sur l'oxygène carbonylique des aldéhydes (9)].

1. Formyl-2 furanne. — Si on attribue chacune des bandes du doublet à chacun des conformères on s'attend à trouver pour le produit enrichi en ^{18}O un autre doublet déplacé linéairement de 30 cm^{-1} environ [abaissement constaté pour la bande carbonyle du benzaldéhyde ^{18}O (9)]. Or le spectre infrarouge d'une solution tétrachloroéthylénique du formyl-2 furanne enrichi en ^{18}O présente, outre le doublet appartenant au produit comportant l'atome ^{16}O, une bande unique dissymétrique située à 1661,5 cm^{-1} (*fig. a*). Le fait que l'on obtienne une seule bande avec des abaissements respectifs de 40 et 22,5 cm^{-1} montre que le dédoublement observé pour la bande carbonyle du formyl-2 furanne ne provient pas de la présence des deux conformères. La dissymétrie est constituée par un épaulement situé à 1665 cm^{-1}. Cet épaulement pourrait provenir de la présence de l'isomère de conformation OO-*trans*.

De plus, nous avons préparé à l'état pur, le deutérioformyl-2 furanne. On observe un doublet à 1683 et 1671 cm^{-1} dont le rapport des coefficients d'extinction est de 2,3 (tableau). Nous avions observé [8] des différences semblables pour les formyl-2 thiophène (^{16}O) et (^{18}O). La résonance

TABLEAU

Bandes carbonyle des dérivés monoformylés du furanne et du thiophène

Nature de l'oxygène carbonylique....	^{16}O					^{18}O
Solvants........	$CHCl_3$	C_2Cl_4				C_2Cl_4
	ν (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	ε	A′	ν (cm^{-1})
Formyl-2 thiophène [9]	1688 m	1690	7,85	950	24 600 (8)	1659 F
	1677 F	1679	–	350	25 500 (11)	1645,5 m
Formyl-3 thiophène	–	1699	6	1200	24 700	1676 F
	–	–	–	–	–	1655 m
Formyl-2 furanne	1694 F	$\nu_1 = 1701,5$	6,75	$\varepsilon_1 = 800$	26 000	1655 e
	1678 TF	$\nu_2 = 1684$	–	$\varepsilon_2 = 270$		1661,5 F
Deutérioformyl-2 furanne	–	$\nu'_1 = 1683$; $\nu'_2 = 1671,5$	–	$\frac{\varepsilon'_1}{\varepsilon'_2} = 2,3$	–	–
Formyl-3 furanne	–	1717	–	320	27 500	–
	1688 F	1695,5	6,75	940		1668 F

F : bande forte; TF : très forte; m : moyenne; e : épaulement.

$\Delta\nu_{1/2}$: largeur de bande à mi-hauteur en cm^{-1}.

ε : coefficient d'extinction molaire en $cm^{-1}.mole^{-1}.l^{+1}$.

A′ : intensité intégrée obtenue par planimétrie en $cm^{-2}.mole^{-1}.l^{+1}$.

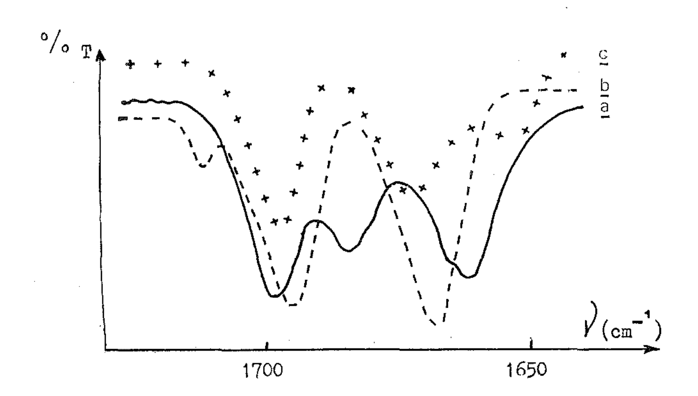
de Fermi se produit dans tous les cas, mais comme c'est un phénomène aléatoire, il se manifeste différemment selon le cas.

2. FORMYL-3 FURANNE. — Il existe sous la conformation plane OO-*trans* prépondérante [(1), (10)].

Le spectre infrarouge d'une solution tétrachloroéthylénique présente un doublet à 1717 et 1695,5 cm^{-1} (*fig. b*). Mais dans le chloroforme on observe une bande simple, à 1688 cm^{-1}. Le formyl-3 furanne (^{18}O) comporte une bande unique à 1668 cm^{-1} symétrique. Le doublet obtenu précédemment

pour le composé non marqué est donc très probablement dû à une résonance de Fermi. En abaissant le nombre d'ondes par l'effet de solvant ou par l'effet de masse de l'atome ^{18}O on fait disparaître la résonance. Le fait que l'on obtienne dans les deux cas une bande symétrique fine confirme la présence d'une seule conformation pour ce composé.

3. Le formyl-3 thiophène est le seul des quatre dérivés monoformylés du thiophène et du furanne à présenter, en solution tétrachloroéthy-



Spectres infrarouges des aldéhydes enrichis en ^{18}O.

(*a*) Formyl-2 furanne ————

(*b*) Formyl-3 furanne — — — —

(*c*) Formyl-3 thiophène + + + +

lénique, une bande carbonyle unique et bien symétrique à 1699 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 6$ cm^{-1}). Par contre le formyl-3 thiophène (^{18}O) présente deux bandes à 1676 et 1655 cm^{-1}. En abaissant la bande carbonyle on provoque cette fois l'apparition d'une résonance de Fermi (*fig. c*).

Conclusion. — Dans les trois cas envisagés ici on peut admettre comme règle que la résonance de Fermi provoque un écart de 10 à 20 cm^{-1} entre les deux composantes alors que la présence d'isomères de rotation affecte seulement la symétrie de la bande carbonyle. Si ces vues sont exactes, le formyl-3 furanne et le formyl-3 thiophène présenteraient, en solution tétrachloroéthylénique et à 30°C, une seule conformation.

(*) Séance du 31 juillet 1972.

(1) D. M. Bertin, C. Chatain-Cathaud et M. C. Fournie-Zaluski, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1112.

(2) B. Roques, S. Combrisson, C. Riche et C. Pascard-Billy, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 3555.

(3) G. ALLEN et H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chem.*, 33, 1955, p. 1055.
(4) N. CLAVERIE, C. GARRIGOU-LAGRANGE et J. DOMINGUES DOS SANTOS, *J. Chim. phys.*, 59, 1962, p. 1046.
(5) D. J. CHADWICK et G. D. MEAKINS, *Chem. Comm.*, 1970, p. 637.
(6) D. J. CHADWICK, J. CHAMBERS, G. D. MEAKINS et R. L. SNOWDEN, *Chem. Comm.*, 1971, p. 624.
(7) D. J. CHADWICK, J. CHAMBERS, G. D. MEAKINS et R. L. SNOWDEN, *Chem. Comm.*, 1972, p. 742.
(8) C. G. ANDRIEU, R. PINEL et Y. MOLLIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1314.
(9) M. BYRN et M. CALVIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1916.
(10) M. C. FOURNIE-ZALUSKI et B. ROQUES, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 4909.
(11) J. M. ANGELELLI, A. R. KATRITZKY, R. F. PINZELLI et R. D. TOPSOM, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 2037.

Laboratoire des Composés thioorganiques,
Université,
14000 *Caen, Calvados;*
Département de Chimie,
École Polytechnique,
17, *rue Descartes,*
75005 *Paris;*
Laboratoire de Chimie organique,
U. E. R. des Sciences pharmaceutiques,
rue Vaubenard,
14000 *Caen, Calvados.*

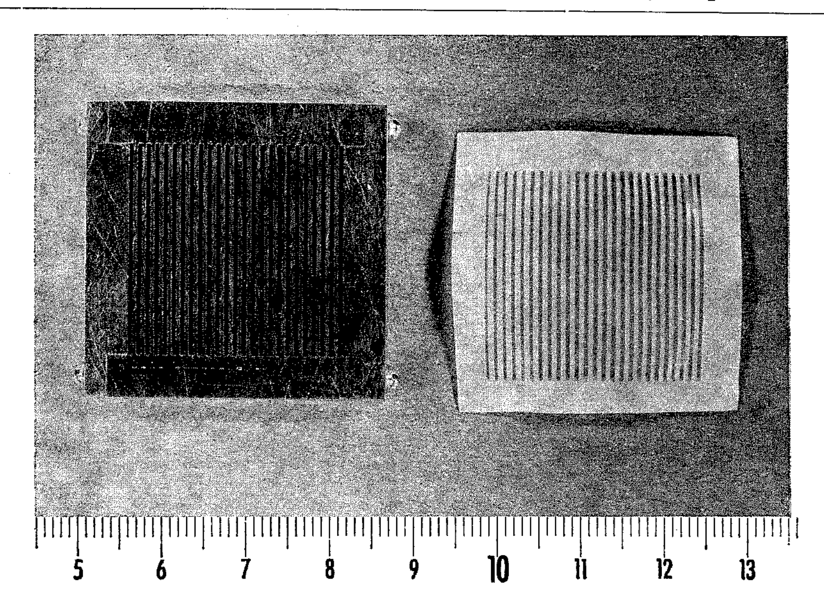
PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de membranes acidobasiques à structure mosaïque.* Note (*) de MM. **Adolphe Chapiro** et **Charles Spritzer**, transmise par M. Georges Champetier.

On a préparé des membranes acidobasiques à structure mosaïque en utilisant une méthode de greffage radiochimique sur des fiims de PTFE. Pour cela les films de PTFE recouverts d'une grille en laiton de 5 mm d'épaisseur, étaient d'abord exposés aux rayons X émis par un tube fonctionnant sous 45 kV puis greffés d'acide acrylique. Le cache était ensuite décalé ce qui permettait d'exposer aux rayons X puis de greffer les zones restées vierges du film. On a obtenu ainsi des membranes constituées de bandes de PTFE greffées alternativement d'acide acrylique et de vinylpyridine, chacune de ces bandes ayant une largeur de 0,5 mm.

Plusieurs études de ce laboratoire ont porté sur la préparation de membranes à perméabilité sélective en utilisant la méthode radiochimique « directe » pour greffer des monomères hydrophiles dans des films de polytétrafluoroéthylène (PTFE). C'est ainsi que des membranes acides ont été obtenues par greffage de l'acide acrylique [(1), (2), (3)] des membranes basiques par greffage de la vinyl-4-pyridine [(2), (3)] et des membranes non ionisables par greffage de la N-vinylpyrrolidone (4). Des membranes acidobasiques ont été préparées par greffages successifs de l'acide acrylique et de la vinylpyridine [(2), (3), (5), (6)]. Par ailleurs, le greffage a également été réalisé après préirradiation à l'air des films de PTFE (7). Quelques propriétés de ces membranes ont été décrites.

D'autre part, un intérêt croissant se manifeste actuellement pour des membranes acidobasiques à structure mosaïque dans lesquelles de petites zones acides et basiques coexistent côte à côte. De telles membranes permettent de réaliser un transport couplé de cations et d'anions; elles constituent un modèle schématique de certaines membranes biologiques. Or, les méthodes radiochimiques permettent de réaliser aisément un greffage localisé à certaines zones d'un film grâce à l'interposition d'un cache absorbant découpé selon le dessin géométrique désiré. Aussi cette technique a-t-elle été employée pour préparer des membranes acidobasiques à structure mosaïque.

Conditions expérimentales et résultats. — Dans une première étape, des films de PTFE de 50 ou 100 μ d'épaisseur étaient exposés au rayonnement d'un tube à rayons X fonctionnant sous 45 kV et 40 mA. Ce rayonnement traversait un cache en laiton de 5 mm d'épaisseur qui avait la forme d'une grille présentant alternativement des barreaux et des vides de 0,5 mm d'épaisseur. Les films ainsi « activés » étaient ensuite greffés d'acide acrylique, neutralisés par une solution de KOH, N/10 et



séchés. On obtenait ainsi des bandes greffées équidistantes de 0,5 mm de largeur séparées par des bandes vierges de 0,5 mm. Dans la deuxième étape ces films étaient de nouveaux exposés aux rayons X mais le cache

TABLEAU

Conditions de préparation des membranes mosaïques

Film n°	Dose de préirradiation (rd)	Temps de greffage à 60° (h)	Taux de greffage (%)
	Premier greffage (acide acrylique)		
1	68 000	16	19,8
2	»	17	20,7
3	»	17	20,5
	Deuxième greffage (vinyl-4-pyridine)		
1	90 000	17	5,5
2	150 000	18	13
3	135 000	45	15,5

était décalé de manière à masquer les zones déjà greffées. De cette façon la formation de centres actifs peroxydés était limitée dans les bandes restées vierges du film. Après irradiation ces bandes étaient elles-mêmes greffées de vinyl-4-pyridine.

La photographie montre le cache en laiton utilisé pour ces opérations ainsi qu'une membrane mosaïque présentant alternativement des bandes acides et basiques. Les bandes acides ont été colorées par le « rouge lyrcamine RBLL » pour les rendre plus distinctes sur la photographie.

Le tableau résume les conditions de préparation des films. Les propriétés de ces membranes sont actuellement en cours d'étude à l'Institut Weizmann de Réhovot, Israël.

(*) Séance du 21 août 1972.

(1) A. CHAPIRO et P. SEIDLER, *Europ. Polym. J.*, 1, 1965, p. 189.

(2) G. BEX, A. CHAPIRO, M. HUGLIN, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et T. O'NEILL, *J. Polyn. Sci.*, série C, 22, 1968, p. 493.

(3) A. CHAPIRO, G. BEX, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR et T. O'NEILL, *Adv. Chem. Ser.*, 91, 1969, p. 560.

(4) A. CHAPIRO, A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, G. MOREL et R. OPPELT, *Europ. Polym. J.* (à paraître).

(5) A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Budapest, 1969 (*Kinetics and Mechanism of Polyreactions*), V, p. 95.

(6) A. CHAPIRO et A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 27.

(7) A. CHAPIRO, G. DERAI et A. M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, *Europ. Polym. J.*, 7, 1971, p. 1595.

Laboratoire de Chimie
des Radiations du C. N. R. S.
place Aristide-Briand,
92190 *Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude en spectrographie infrarouge du groupement* $-N{=}\overset{|}{C}-\underset{|}{N}H$ *dans quelques dérivés de l'*H-4.5 *oxadiazoline*-1.2.4.

Note (*) de Mme **Raymonde Mathis**, MM. **Théophile N'Gando M'Pondo** et **Jean Barrans**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans les dérivés de l'H-4.5 oxadiazoline-1.2.4 l'état de l'atome d'azote tricoordonné apparaît comme intermédiaire entre sp_2 et sp_3. Un substituant phényle en 3 favorisant le caractère sp_3 de cet atome pourrait expliquer le dédoublement de la bande NH.

Nous avons effectué une étude par spectrométrie dans l'infrarouge du motif $-N{=}\underset{|}{C}-\underset{|}{N}H$ dans une dizaine de dérivés de l'H-4.5 oxadiazoline-1.2.4 :

R3—C3, N2, O1, 5C—H, R5, 4 N—H

sept sont nouveaux, en particulier les oxadiazolines à substituants R^3 et R^5 aliphatiques [(1), (2)].

Le tableau I rassemble les valeurs des fréquences $\nu_{C=N}$, ν_{0-1} (NH), ν_{0-2} (NH), de l'anharmonicité $2\,\Delta\nu_{1-2}$ (NH), de la largeur de bande à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ (NH) et de l'intensité A_{0-1} (NH) pour ces composés; le tableau II rassemble les variations de ν_{0-1} (NH) dans quelques solvants pour quatre de ces composés.

On trouvera dans (1) davantage de détails relatifs à l'étude infrarouge de ces composés, une partie ayant d'ailleurs déjà été publiée (3).

L'examen de ces résultats permet d'apporter une contribution à l'étude de la structure de ces dérivés, en particulier au niveau de l'atome d'azote N (4) qui porte l'hydrogène.

1° La bande l'absorption ν_{0-1} (NH) est une bande simple, symétrique (largeur : une trentaine de cm^{-1}) quand les deux substituants R^3 et R^5 sont aliphatiques. Elle est nettement dissymétrique ($\Delta\nu_{1/2} = 40$ à $45\ cm^{-1}$) quand $R^3 = C_6H_5$, elle est double pour $R^3 = R^5 = C_6H_5$.

2° La fréquence, l'anharmonicité et l'intensité de la bande ν_{NH} sont caractéristiques d'un état d'hybridation de l'azote N (4) compris entre sp_2 et sp_3 [*cf.* Thompson (4)].

TABLEAU I

Composés

$$\begin{array}{ccc} R^3\diagdown & & \\ & C{=}{=}N_{2} & \\ & | \quad\quad | & \\ H\diagup N^4 & & O \\ & \diagdown C \diagup & \\ & H \quad R^5 & \end{array}$$

R^3	R^5	$\nu_{C=N}$ (condensé)	ν_{0-1} (NH) (CCl_4)	$\Delta\nu_{1/2}$	ν_{0-2}	$2\,\Delta\nu_{1-2}$	A_{0-1} (10^7 mole^{-1}.cm)
(I) C_2H_5	CH_3	1614	3413	29	–	–	–
(II) $(CH_3)_2CH$	CH_3	1610	3413	33	6 667	161	0,40-0,43 (3 mesures)
(III) n-C_3H_7	i-C_3H_7	1613	3418	24	–	–	
(IV) n-C_4H_9	i-C_3H_7	1614	3418	24	–	–	–
(V) α-éthoxy	i-C_3H_7	1615	3399	42	–	–	–
(VI) C_6H_5	CH_3	1596	3398	46	6 627	169	0,42-0,46 (8 mesures)
(VII) C_6H_5	n-C_3H_7	1598	3397	42	6 625	169	0,38-0,46 (8 mesures)
(VIII) n-C_6H_{13}	CH_3	1596	3397	40	6 624	170	0,42-0,46 (8 mesures)
(IX) C_6H_5	C_6H_5	1593	3408 3385	65	6 655 6 600	161 170	0,43-0,46 (4 mesures par pesée)
(X) C_6H_5	o-ClC_6H_4	1595	3401	33	6 632	170	0,50-0,51 (4 mesures Ramsay) 0,46-0,48 (3 mesures par pesée)
Pyrrole..................			3 497		6 855	139	1,14
Diéthylamine............			3 331		6 471	191	0,01

Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectrographe « Perkin-Elmer », modèle 125.

Il se peut que l'introduction d'un substituant phényle sur le carbone en 3, permettant sa conjugaison avec la liaison C=N, diminue la délocalisation des électrons Π du motif $-\underset{\displaystyle NH}{\underset{|}{C}}=N-$, accentuant ainsi le caractère sp_3 de l'azote N en 4; la liaison N—H qui peut se trouver quasiment

TABLEAU II

Solvants	$R^3 = (CH_3)_2CH$, $R^5 = CH_3$ ν	Δν	C_6H_5, $CH_3(CH_2)_2$ ν	Δν	C_6H_5, C_6H_5 ν	Δν	C_6H_5, o-ClC_6H_4 ν	Δν	Pyrrole ν	Δν
Tétrachlorure de carbone.	3 413	–	3 397	–	3 408 3 385	–	3 401	–	3 497	–
Chloroforme-benzène...	3 403	10	3 383	14	3 380 3 360	28 25	3 384	16	3 474	23
Bromocyclohexane....	3 378	35	3 360	37	3 345 3 290	63 95	3 350	51	3 452	45
Dibenzyléther......	3 385 (3 335)	28	3 360 (3 300)	37	3 330 3 305	78 80	3 355 3 270	46	3 449 3 358	48
Dibutyléther......	3 350	63	3 338	59	–	–	3 521	80	3 392	105
Dioxanne....	3 321	92	3 240	107	–	–	3 275	126	3 358	39
Dibutyléther......	3 316	97	3 282	115	3 280 3 250	128 135	3 260	141	3 341	156
$\nu_{CCl_4} - \nu_{dibutyléther}$.	–	97	–	115	–	128 135	–	141	–	156
$10^3.\Delta\nu/\nu$.....	–	28,1	–	33,8	–	37,6 39,9	–	41,5	–	44,6

dans le plan (4) N—C=N (2) quand l'état d'hybridation de N (4) se rapproche de sp_2 peut prendre alors par rapport à ce plan deux positions différentes rendues inéquivalentes par la présence du carbone chiral en 5; ceci expliquerait les deux bandes ν_{NH} observées.

Remarquons que l'introduction d'un noyau aromatique en 3 entraîne dans ces composés une augmentation du couplage $^3J_{HN-CH}$ indiquant un caractère sp_3 plus marqué de l'atome d'azote [5].

3° Le nombre d'ondes correspondant à la bande d'absorption $\nu_{C=N}$ diminue de 1610-1615 cm^{-1} (R^3 aliphatique) à 1590-1600 cm^{-1} ($R^3 = C_6H_5$); ceci traduit bien une conjugaison du noyau benzénique et de la liaison C=N.

Le nombre d'ondes ν_{NH} décroît en même temps (de 3 413-3 418 cm^{-1} à 3 397-3 398 cm^{-1}) par suite de la diminution du caractère de double liaison C=N.

4° L'introduction d'un substituant phényle en 5 accentue la dissymétrie de la bande ν_{NH} (bande double). Par contre, avec le substituant o-$Cl.C_6H_4$ en 5 on observe de nouveau une bande simple, symétrique, de largeur faible, qui pourrait être due à une liaison intramoléculaire Cl...H (N), stabilisant une forme.

Dans le cas du composé (V), l'existence de deux bandes, la plus intense étant celle de faible nombre d'ondes (3 399 cm^{-1}) peut s'expliquer par l'existence d'une liaison faible intramoléculaire >NH...O—.

5° La variation de ν_{NH} dans les solvants (tableau II) apparaît à première vue en contradiction avec les remarques précédentes. Elle est plus grande pour les composés aromatiques que pour les composés aliphatiques.

Ceci peut cependant s'expliquer ainsi : l'état d'hybridation de l'atome d'azote N (4) étant fixé essentiellement par la conjugaison plus ou moins grande de son doublet avec la liaison C=N, l'effet inducteur des substituants R^3 et R^5 (qui augmente quand on passe d'un substituant aliphatique à C_6H_5 et o-ClC_6H_4) jouerait un rôle déterminant dans l'augmentation de la polarité de la liaison $N^- - H^+$, rendant le proton de plus en plus apte à contracter des ponts d'hydrogène avec les solvants polaires.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

(¹) Th. N'Gando M'Pondo, *Thèse de spécialité*, n° 698, Toulouse, 1968.
(²) Th. N'Gando M'Pondo, C. Malavaud et J. Barrans, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2026.
(³) Raymonde Mathis, B. Baccar, Madeleine Katcka, Maryse Bon et Th. N'Gando M'Pondo, *J. Mol. Structure*, 7, 1971, p. 381.
(⁴) R. J. Russell et H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, 234 A, 1956, p. 318.
(⁵) C. Malavaud, *Thèse de spécialité*, n° 1183, Toulouse, 1971.

Laboratoire
de Chimie physique II,
Université Paul Sabatier,
31077 *Toulouse-Cedex,*
Haute-Garonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelle méthode de préparation des composés d'insertion du lithium dans le graphite.* Note (*) de MM. **Daniel Guérard** et **Albert Hérold**, transmise par M. Georges Champetier.

Comprimé avec du graphite, le lithium s'y insère dès la température ambiante. Un chauffage ultérieur à 200°C dans le vide des mélanges de phases ainsi formées permet de préparer des composés de stade défini, exempts de carbure.

Nous avons indiqué dans une Note précédente ([1]) que la vapeur de lithium réagit sur le graphite de façon non homogène en donnant des mélanges de composés d'insertion de stades différents, accompagnés de carbure Li_2C_2.

Les difficultés rencontrées dans l'analyse de ces mélanges rend incertaines les formules proposées jusqu'ici pour les composés de stade supérieur à 1. Nous avions, de plus, signalé dans notre première Note la possibilité de variations importantes de composition pour un même « stade ».

La réaction de la vapeur de lithium avec le graphite n'ayant pu être entièrement maîtrisée, nous avons cherché à préparer les composés d'insertion par compression à froid de mélanges de graphite et de lithium divisés, puis recuit de la pastille obtenue.

Techniques expérimentales. — Le lithium ([2]), en sphérules de 100 à 200 μ, contient moins de 1 % d'oxygène en poids. Le graphite naturel de Ceylan a une granulométrie variable.

La compression du mélange est réalisée en boîte à gants sous argon, dans un cylindre en acier B 15 dans lequel coulisse un piston en acier « Klunsen SC ». Le volume de la pastille réalisée est d'environ 0,8 cm³.

Les échantillons obtenus par compression à froid suivie ou non d'un recuit sous vide vers 200°C sont soumis :

— à l'analyse enthalpique différentielle qui permet de déceler la présence du métal libre;

— à l'analyse chimique selon les méthodes décrites dans la Note précédente (dosage volumétrique de l'hydrogène et éventuellement de l'acétylène libérés par action de l'eau, puis dosage acidimétrique de la lithine formée);

— à l'analyse radiocristallographique : l'emploi du montage en transmission décrit ailleurs ([3]) permet une évaluation plus exacte des proportions des diverses phases que les montages par réflexion précédemment utilisés.

Résultats. — L'insertion débute très rapidement à la température ambiante : après quelques minutes, la phase graphite disparaît complètement tandis que le volume global diminue. Cependant, même après plusieurs jours de compression, la réaction n'est pas complète : le produit final obtenu à partir d'un mélange de composition globale LiC_6 ne contient

que 90 à 95 % en poids de composé du premier stade. Le reste est constitué de lithium excédentaire et de la phase du deuxième stade.

La réaction est d'autant plus rapide que la granulométrie du graphite se rapproche davantage de celle du métal.

Le chauffage sous vide ou sous pression réduite d'argon permet d'obtenir une réaction complète et nous avons pu préparer le composé du premier stade LiC_6 pur, sans excès de lithium ni carbure.

Les résultats figurant au tableau suivant montrent cependant que la réaction n'est pas entièrement reproductible :

TABLEAU

Composition globale du mélange de poudres	Présence de métal libre	Stades dans le produit final	Carbure
LiC_6	Non décelé	1	Néant
LiC_{12}	» »	1 + 2 ou 2 seul	»
LiC_{18}	» »	2 ou 2 + 3	»
LiC_{27}	» »	3 ou 3 + 4	»

Si la formule LiC_6 attribuée au composé du premier stade est confirmée, les phases de stade supérieur à 1 semblent bien présenter d'importants écarts à la stœchiométrie. Une certaine incertitude subsiste cependant du fait de l'imprécision du dosage enthalpique du lithium libre.

En conclusion, nous avons réalisé la première insertion dans le graphite par réaction dans l'état solide. La technique expérimentale mise au point permet la préparation de quantités notables de composés graphite-lithium de stade défini, exempts de carbure. Elle ouvre des perspectives pour la préparation en phase solide d'autres combinaisons d'insertion.

(*) Séance du 21 août 1972.

(1) M. Bagouin, D. Guérard et A. Hérold, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 557.
(2) Lithium préparé par le C. E. A.
(3) B. Carton et A. Hérold, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 2, 1972, p. 521.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex,*
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des phtalocyanines. Cinétique de décomposition de la phtalocyanine de cuivre* (II) 4.4'.4''.4'''*-tétracarboxylée.* Note (*)

de MM. Serge Gaspard, Michel Verdaguer et Roger Viovy, transmise par M. Georges Champetier.

Mise en évidence (1) dans les solutions aqueuses d'acide sulfurique de la phtalocyanine de cuivre (II) 4.4'.4''.4'''-tétracarboxylée, (P), des équilibres suivants :

$$\text{(I)} \qquad P + 2\,H^+ \rightleftharpoons PH_2^{2+} \overset{+H^+}{\rightleftharpoons} PH_3^{3+}$$

pour des concentrations en acide comprises entre 43,50 et 66,56 %. (Les concentrations expriment la masse d'acide pur, en grammes, par 100 g de solution).

Étude, par spectrophotométrie, de la cinétique de dégradation de P dans ces solutions d'acide sulfurique (spectrophotomètre « Cary » 14); température :

$$25,0 \pm 0,1^{\circ}C;$$

concentration en phtalocyanine : $0,66.10^{-5}$ mole/l, domaine où la loi de Beer est vérifiée; la synthèse de P et la préparation des solutions sont décrites par ailleurs (1).

Détermination des constantes de vitesse apparentes. — Nous distinguerons trois domaines de concentration.

a. Concentrations en acide inférieures à 57,61 % (52,85, 48,10, 43,50 %). — La solution évolue avec apparition d'agrégats et de précipité. Le spectre n'indique pas la présence de forme protonée. La cinétique ne peut pas être suivie par spectrophotométrie. Trois mois après la préparation des solutions, on peut obtenir P, par précipitation, de manière quantitative. Nous en concluons que dans ce domaine, P n'est pas protonée (ou très faiblement) et ne se décompose pas ou à une vitesse extrêmement faible.

b. Concentrations en acide supérieures à 86,57 % (88,81, 91,20, 93,30, 95,69 %). — Le spectre ne subit aucune modification dans le domaine 200-800 nm en trois mois. La vitesse de réaction n'est pas mesurable à la température ambiante [on retrouve ainsi, pour P, les résultats de B. D. Berezin pour les phtalocyanines « stables » (2)].

c. Concentrations en acide comprises entre 57,61 *et* 86,57 %. — A titre d'exemple, nous avons représenté, sur la figure 1, l'évolution, en fonction du temps, du spectre de P, dans la solution à 77,67 % : on obtient une série de spectres affines. On observe le même phénomène dans les autres solutions. Pour chaque solution nous avons étudié l'évolution de Log D_0/D, en fonction du temps, à la longueur d'onde du maximum des bandes d'absorption (Log : logarithme népérien; D_0 et D : densités optiques à l'instant initial et à l'instant t; *fig.* 2). A chaque longueur d'onde, on vérifie la relation : Log $D_0/D = k'.t$. Pour une solution donnée, les constantes de vitesse apparentes calculées aux différentes longueurs d'onde sont égales, aux incertitudes expérimentales près : nous en concluons

qu'il s'établit, lors de la décomposition, un état stationnaire où la proportion des diverses formes de P demeure constante. Dans ces conditions, la relation ci-dessus est équivalente à :

$$v = k'.c_p$$

(v, vitesse de décomposition; k', constante de vitesse apparente; c_P, concentration totale de P). La cinétique est d'ordre un par rapport à la phtalocyanine P.

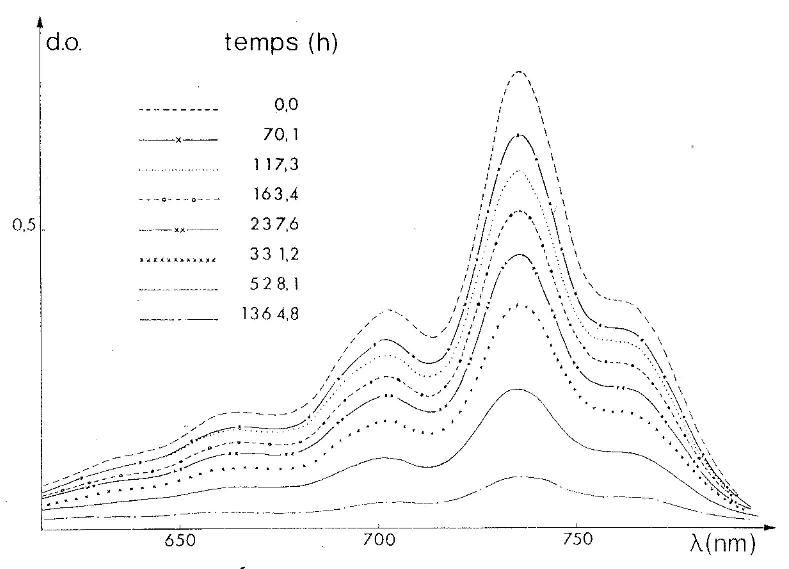


Fig. 1. — Évolution en fonction du temps du spectre de la solution de phtalocyanine P dans H_2SO_4 (77,67 %).

Ces calculs, effectués sur chaque solution, donnent les valeurs de k' regroupées dans le tableau (valeurs moyennes des constantes apparentes calculées aux diverses longueurs d'onde et écart-type).

TABLEAU

Constantes de vitesse apparentes à 25°C
Valeurs moyennes et écart-type

H_2SO_4 (%)	$-H_0$ (8)	$-\log a_{H_2O}$ (9)	$k'.10^2$ (h^{-1})
86,57	8,53	3,11	0,0006 ± 0,0001
84,28	8,18	2,82	0,019 ± 0,002
81,50	7,76	2,44	0,061 ± 0,002
77,67	7,15	2,03	0,235 ± 0,005
73,94	6,55	1,67	0,50 ± 0,02
70,30	5,97	1,37	0,77 ± 0,02
66,56	5,41	1,13	1,04 ± 0,02
62,03	4,82	0,88	1,38 ± 0,03
57,61	4,22	0,69	1,09 ± 0,09

Mécanisme de la réaction. — La nature, le degré de solvatation, l'activité des espèces susceptibles de réagir ne sont pas connus avec précision, ce qui rend l'interprétation des résultats difficile. En particulier, la concentration en ion H_3O^+, utilisée par Berezin (2), n'est pas accessible dans le domaine de concentration étudié (56-87 %) car les hypothèses de J. C. D. Brand (3), discutées par M. J. Jörgenson (4), n'y sont

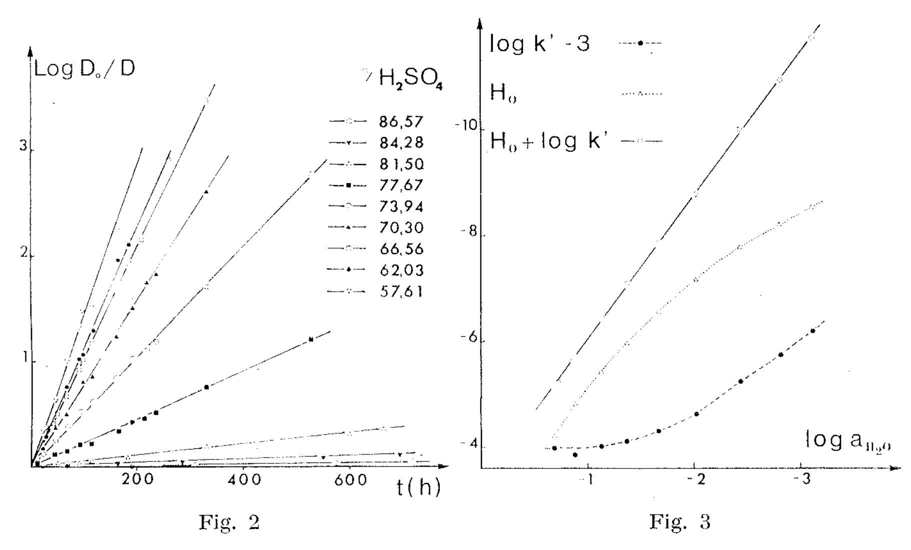


Fig. 2   Fig. 3

Fig. 2. — Variation de Log D_0/D en fonction du temps pour des solutions de P dans l'acide sulfurique de concentration variable.

Fig. 3. — Variation de la constante de vitesse apparente k', de la fonction d'acidité H_0 et de $H_0 + \log k'$ en fonction de l'activité de l'eau.

pas valables. Nous avons utilisé la méthode discutée par F. Coussemant (5) et proposée par J. F. Bunnett (6), pour l'étude de la catalyse acide-base : elle consiste à étudier la corrélation entre le logarithme décimal de l'activité de l'eau et la fonction :

$$H' + \log k' = w \log a_{H_2O} + b$$

(w et b, constantes; $\log k'$, logarithme décimal de la constante de vitesse apparente; H' dépend de la fonction d'acidité du milieu, H_0, définie pour une classe d'indicateurs d'acidité). Nous avons admis (1) l'hypothèse de H. Kuhn (10), selon laquelle, en première approximation, l'acidité h_P et la fonction d'acidité H_P, définies pour les phtalocyanines, sont égales à l'acidité h_0 et à la fonction d'acidité H_0 définies pour des anilines primaires substituées [(4), (7), (8)]. Sur la figure 3, nous avons représenté la variation des grandeurs : $\log k'$, H_0, $H_0 + \log k'$ en fonction de $\log a_{H_2O}$. Les valeurs

de H_0 et celles de $\log a_{H_2O}$ sont interpolées de celles de R. S. Ryabova [8] et de W. F. Giauque [9]. Il n'existe de corrélation linéaire qu'entre $H_0 + \log k'$ et $\log a_{H_2O}$. La pente de la droite obtenue est $w = 2,7$. Selon la systématique de Bunnett, pour un équilibre précinétique rapide et peu avancé, et une valeur de w comprise entre 1,2 et 3,3, l'eau intervient dans l'étape lente comme réactif nucléophile. Nous sommes dans ce cas. Dans ces conditions, la décomposition hydrolytique de la phtalocyanine P étudiée dans le domaine de concentration en acide 56-87 %, pourrait être interprétée par un schéma de catalyse générale par les acides de second type (équilibre précinétique rapide et peu avancé, catalyse basique par l'eau lors de l'étape lente). Nous avons vérifié que la corrélation mise en évidence existe également pour la décomposition des phtalocyanines métalliques non substituées étudiées par Berezin [2]. La confirmation de l'hypothèse avancée et l'interprétation des résultats obtenus en appliquant la systématique de Bunnett aux travaux de Berezin nécessitent d'autres études cinétiques et feront l'objet d'une étude ultérieure.

(*) Séance du 31 juillet 1972.

(1) S. GASPARD, M. VERDAGUER et R. VIOVY, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(2) B. D. BEREZIN, *Zh. Fiz. Khim.*, 38, 1964, p. 2957 et les articles qui y sont cités.

(3) J. C. D. BRAND, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 997.

(4) M. J. JÖRGENSON et D. R. HARTTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 878.

(5) F. COUSSEMANT, M. HELIN et B. TORCK, *Les fonctions d'acidité et leurs applications en catalyse acido-basique*, Gordon and Breach, Paris, 1969.

(6) J. F. BUNNETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4956.

(7) L. P. HAMMETT et A. J. DEYRUP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4239.

(8) R. S. RYABOVA, I. M. MEDVETSKAÏA et M. I. VINNIK, *Zh. Fiz. Khim.*, 40, 1966, p. 339.

(9) W. F. GIAUQUE, E. W. HORNUNG, J. E. KUNZLER et T. R. RUBIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 62.

(10) U. AHRENS et H. KÜHN, *Z. Phys. Chem.*, 37, 1963, p. 1.

Laboratoire de Physicochimie
des Pigments végétaux
et Substances modèles
de l'École Normale Supérieure
de Saint-Cloud,
2, avenue du Palais,
92211 Saint-Cloud,
Hauts-de-Seine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet d'une chaîne latérale complexante sur l'orientation de l'hydroxylation de certains esters de phényle par l'eau oxygénée en présence d'ions fer ou cuivre.* Note (*) de MM. **Marc Julia, Pierre-Étienne Bost** et **François Ricalens**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La distribution des isomères formés dépend de la nature de la chaîne (présence de groupes complexants), de l'ion métallique, du pH et de la concentration. Ces renseignements permettent d'orienter, dans une certaine mesure, la réaction.

L'hydroxylation des noyaux aromatiques est une étape importante dans la biosynthèse d'aminoacides comme la tyrosine ou la dihydroxyphénylalanine ou dans le métabolisme des médicaments.

On peut l'effectuer par voie chimique à l'aide d'eau oxygénée en présence d'ions métalliques : ferreux [réactif de Fenton, modifié par Cier et Nofre ([1])] ou cuivreux ([2]). On obtient le plus souvent des mélanges d'isomères ([3]).

Certains cas d'hydroxylation régiosélective sont cependant connus. Certains colorants azoïques orthophénoliques sont hydroxylés sélectivement en ortho ([4]). Dans ce dernier cas les molécules de départ contiennent des groupes fortement chélateurs.

Le fait que l'ion métallique soit alors immobilisé dans une certaine position par rapport à la molécule à oxyder pourrait expliquer la sélectivité observée.

Nous avons comparé l'orientation de l'hydroxylation dans quelques molécules aromatiques portant une chaîne capable de chélater les ions métalliques et dans des molécules de références incapables de chélater mais où le noyau était soumis aux mêmes effets électroniques.

Dans le présent travail, nous avons pris comme molécule de référence l'acétate de phényle **1** et comme substrats l'aminoacétate de phényle **2** (bromhydrate) ([5]) et le diméthylaminoacétate de phényle **3** (chlorhydrate) ([6]) ainsi que le phosphate de phényle **4**. Il est vite apparu que le pH était important.

A 0,5 mmole d'ester phénylique (ou son sel) dans une solution aqueuse de 0,5 mmole (186 mg) d'EDTA disodique, 0,5 mmole (140 mg) de sulfate ferreux à 7 H_2O et 0,25 mmole (44 mg) d'acide ascorbique dans 50 cm^3 de tampon convenable, on ajoute 1 cm^3 d'eau oxygénée 1 M (1 mmole). La réaction est arrêtée après 2 mn par addition d'une solution de dithionite ou de bisulfite de sodium. Après hydrolyse des esters phényliques et extraction des diphénols, ces derniers sont dosés en CPV (sur colonne EGSSZ 1 % DC 560 à 7 % sur chromosorb Q) après silylation par l'hexaméthyldisilazane.

Les expériences avec les ions cuivre ont été effectuées de façon analogue à partir de sulfate cuivrique (0,75 mmole) [2b] et d'acide ascorbique (0,75 mmole) pour 0,5 mmole de chlorhydrate d'ester et 0,5 mmole d'eau oxygénée (sous forme de solution à 3 %) dans 50 cm^3 de tampon convenable.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

TABLEAU

	Fe^{II} EDTA-H_2O_2						Cu^I-H_2O_2-acide ascorbique					
	pH	TC (%) (*)	Rdt (%) (**)	Distribution *o*	*m*	*p*	pH	TC (%) (*)	Rdt (%) (**)	Distribution *o*	*m*	*p*
Acétate de phényle **1.**	4,0	15	60	54	12	34	4,7	10	50	52	10	38
	6,0	10	42	57	12	31	5,4	12	30	54	12	34
	7,8	13	52	54	12	34	6,8	10	30	54	12	34
Aminoacétate de phényle **2.**	4,0	5	25	58	8	34	4,6	4	80	50	6	44
	6,0	10	50	60	6	34	6,7	7	70	50	6	44
	7,8	18	60	75	5	20	8,5	8	80	64	4	32
N, N-diméthyl-acétate de phényle **3.**	4,0	14	70	35	15	50	4,0	6	40	19	19	62
	6,5	22	63	50	10	40	6,5	6	40	43	11	46
	7,5	20	50	61	7	32	7,2	8	80	48	12	40
	–	–	–	–	–	–	7,2	15 (***)	100	57	0	37
Phosphate de phényle **4.**	4,0	45	90	45	10	45	4,3	25	85	45	14	41
	6,0	35	70	42	9	49	5,2	20	65	49	9	42
	7,5	30	75	44	7	49	5,65	25	70	49	15	36

(*) Taux de conversion, nombre de moles de substrat hydroxylé pour 100 moles de substrat mis en œuvre.

(**) Rendement : Nombre de moles de substrat hydroxylé pour 100 moles de substrat non récupéré.

(***) Avec des concentrations 7,5 fois plus grandes.

La composition du mélange des trois dérivés monohydroxylés ne dépend pas du pH, dans le cas de l'acétate de phényle **1** mais elle en dépend dans le cas de l'aminoacétate **2** et du diméthylaminoacétate **3**. A pH légèrement alcalin les substrats **2** et **3** donnent une plus grande proportion d'ortho que le modèle **1**, ce qui est en accord avec l'hypothèse de départ. A pH acide **3** donne moins d'ortho que **1** : à ce pH la chaîne est protonée et par suite fortement solvatée ce qui doit gêner l'attaque en ortho.

On a observé également un effet de concentration dans cas du diméthylaminoacétate de phényl hydroxylé en présence d'ions cuivre : à pH 7,2 si on multiplie les concentrations par 7,5 le pourcentage de dérivé ortho passe de 48 à 57 %. Dans le cas du phosphate de phényle, la distribution observée est tout à fait différente; la proportion de dérivé parahydroxylée est cette fois-ci considérable. A titre de comparaison le phénol lui-même

a été oxydé par Stein et Weiss ([7]) par l'eau oxygénée en présence de sels de fer, avec une conversion de 13 % et une répartition 65 *o*- 35 *p*-. Nous avons traité le phénol dans les conditions de Fenton Cier (tableau I, fer, ...) et obtenu avec des TC de 9 à 32 % et des rendements de 45 à 90 % variables avec le pH, une proportion de catéchol de 85 % indépendante du pH.

$O{-}CO{-}CH_2X$ 1 X = H ; 2 X = NH_2 ; 3 X = NMe_2 → $O{-}CO{-}CH_2X$, —OH (o, m ou p)

4 : $O{-}PO_3H_2$ → $O{-}PO_3H_2$, —OH (o, m ou p)

Avec le cuivre on a obtenu dans l'essai à pH 7 un TC de 22 % et un rendement de 100 % (en proportion 58 *o*- 2 *m*- 40 *p*-).

Il apparaît donc possible, en attachant des groupes différents à l'oxygène du phénol de modifier sensiblement l'orientation de l'hydroxylation ([8]).

(*) Séance du 24 juillet 1972.

([1]) A. Cier et C. Nofre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1523.

([2]) (*a*) R. O. C. Norman et G. K. Radda, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 138; (*b*) J. E. Vorhaden et R. H. Steele, *Biochemistry*, 6, 1967, p. 1404.

([3]) R. O. C. Norman et J. R. Lindsay, *Smith dans Oxydases and related redox systems*, publié par T. E. King, H. S. Mason et H. Morrison, J. Wiley and Sons, New York, I, 1965, p. 131.

([4]) H. Pfitzner et H. Baumann, *Angew. Chem.*, 70, 1958, p. 232.

([5]) P. Karrer et P. Heynemann, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 398.

([6]) Ce composé de F 174-175° a été préparé par condensation de l'iodocétate de phényle avec la diméthylamine.

([7]) G. Stein et J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3265.

([8]) Ces résultats figurent dans les *Thèses de Doctorat ès sciences* de F. Ricalens, n° AO 5434, avril 1971 et de P. E. Bost, n° AO 5589, avril 1971.

Institut Pasteur,
Service de Chimie thérapeutique
et
Laboratoire de Chimie,
École Normale Supérieure,
associé au C. N. R. S. n° 32,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxaziranncs. Obtention de lactames N-substituées par photolyse d'oxaziranncs.* Note (*) de Mme **Esther Desherces**, Mlle **Monique Rivière**, MM. **Joseph Parello** et **Armand Lattes**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La photolyse d'oxaziranncs spiro-N substitués conduit avec d'excellents rendements aux lactames isomères. Dans le cas de cycles substitués de façon non symétrique la réaction est hautement sélective.

Dans un but de généralisation de la réactivité photochimique de la fonction oxaziranne (1), nous avons entrepris l'étude de la photolyse d'oxaziranncs de type spiro, aisément accessibles à partir de cyclanones. La photolyse de ces dérivés devrait permettre l'insertion de l'atome d'azote dans le cycle, pour conduire à une lactame N-substituée suivant le réarrangement photochimique du schéma 1. La photolyse d'une série d'oxaziranncs N-substitués en série spiro-cyclanique conduit effectivement à la formation de lactames N-substituées par agrandissement de la taille du cycle.

Schéma 1

a : R = CH_2—Φ, $n = 6$; *b* : R = CH_2—Φ, $n = 5$;
c : R = $n\,C_6H_{13}$, $n = 6$.

Les oxaziranncs **3** *a*, **3** *b* et **3** *c* (tableau), préparés à partir des imines **2** *a*, **2** *b* et **2** *c*, ont été irradiés d'une manière semblable à celle utilisée en série pipéridinique (1).

L'analyse par chromatographie en phase vapeur du mélange réactionnel montre la formation prépondérante d'un composé avec de très bons rende-

ments. La même technique a permis la séparation préparative des divers produits de la réaction. L'étude de la structure des principaux produits par spectrométrie infrarouge, RMN et spectrométrie de masse montre que ceux-ci correspondent aux lactames **4** *a*, **4** *b* et **4** *c*; la nature chimique des produits secondaires reste à déterminer.

Ces résultats montrent bien la généralité du mode de réarrangement des oxazirannes par photochimie. L'obtention de lactames est compatible avec l'hypothèse invoquée pour expliquer la photolyse des oximes, réaction photochimique analogue à la réaction de Beckmann [(2) à (8)]; en effet, la formation d'un oxaziranne, isomère de l'oxime, a été postulée comme une étape intermédiaire au cours de la transformation photochimique en lactame. Cependant, l'utilisation d'oxazirannes N-substitués conduit aux lactames N-substituées correspondantes avec des rendements bien supérieurs à ceux observés lors de la photolyse des oximes (tableau). De ce fait, cette réaction photochimique revêt un réel intérêt en synthèse chimique. L'emploi du radical benzyle comme substituant permet d'envisager le passage à des composés non substitués sur l'azote.

Afin de mieux préciser les possibilités de synthèse offertes par cette réaction photochimique, nous avons effectué la photolyse d'oxazirannes dérivés de cyclanones substituées en position α et pouvant conduire à deux lactames de structure plane différente (structures A et B du schéma 2).

Schéma 2

Nous avons préparé et soumis à irradiation les oxazirannes non symétriques **3** *d*, **3** *e* et **3** *f* (tableau) de la même façon que les oxazirannes symétriques.

Dans tous les cas, on observe la formation prépondérante (70 à 80 %) d'une lactame correspondant à la structure B. La seconde lactame de structure A existe dans le mélange brut de la réaction (RMN), mais son rendement n'excède pas 10 %.

Dans le cas de la photolyse des oximes, les deux types de lactames sont obtenus dans des proportions sensiblement égales (9). La structure de type B des lactames **4** *d*, **4** *e* et **4** *f* a pu être établie par comparaison de leurs

spectres de RMN avec ceux des lactames **4** *a*, **4** *b* et **4** *c*, ainsi que **4** *g*, produit préparé afin de mieux établir cette comparaison. D'une façon générale, le déplacement chimique δ_1 d'un groupement $CH_n{-}\overset{|}{N}{-}C{=}O$ est supérieur à celui δ_2 d'un groupement $CH_n{-}CO{-}\overset{|}{N}{-}$ ($n = 3, 2, 1$);

TABLEAU

oxazirannes	n°	lactames	n°	Rdt.%
$N-CH_2-\phi$ (O)	3a	$N-CH_2-\phi$ (O)	4a	85
$N-CH_2-\phi$ (O)	3b	$N-CH_2-\phi$ (O)	4b	75
$N-C_6H_{13}$ (O)	3c	$N-C_6H_{13}$ (O)	4c	95
$N-CH_2-\phi$ (O)	3d	$N-CH_2-\phi$ (O)	4d	80
$N-CH_2-\phi$ (O)	3e	$N-CH_2-\phi$ (O)	4e	75
$N-CH_2-\phi$ (O)	3f	$N-CH_2-\phi$ (O)	4f	65
$N-CH_2-\phi$ (O)	3g	$N-CH_2-\phi$ (O)	4g	50 (°)

(°) Temps d'irradiation : environ 18 h.

pour $n = 2$, $\delta_1 = 3{,}30$ à $3{,}50$ et $\delta_2 = 2{,}25$ à $2{,}50$ (solutions diluées dans CCl_4) [(10), (11)]. Pour des raisons de solubilité, les spectres de RMN de toutes les lactames ont été réalisés en solution dans C_6D_6; nous avons vérifié dans le cas de la N-méthyl-pipéridone-2 dans ce solvant, que δ_1 (environ 2,80) est supérieur à δ_2 (environ 2,20). Ce critère a permis d'attribuer la structure B aux lactames **4** *d*, **4** *e* et **4** *f*. Cette attribution a été confirmée par l'analyse des spectres RMN des amines cycliques obtenues par réduction de la fonction lactame de **4** *d* et **4** *e* par $LiAlH_4$; on remarque notamment l'apparition de quatre protons de type $N{-}CH_2$ appartenant à l'hétérocycle.

Les résultats obtenus s'écartent donc de ceux de la photochimie des oximes tant par les rendements en lactame que par l'orientation du réarrangement.

Très récemment, Just et coll. ([12]) ont comparé dans des solvants protiques le comportement d'une oxime et de l'oxaziranne isomère dans des conditions de photolyse. Leurs résultats apparaissent en accord avec l'existence d'un oxaziranne intermédiaire, sans toutefois pouvoir exclure la participation d'autres mécanismes de formation de l'amide obtenu à partir de l'oxime.

L'interprétation de l'orientation du réarrangement dans le cas de cyclanones substituées en position α exige une meilleure compréhension du mécanisme du réarrangement photochimique des oxazirannes. L'existence et la nature du biradical intermédiaire restent à établir, ce qui fait l'objet de nos actuelles recherches.

Contribution n° 79 du Département de Biochimie macromoléculaire.

(*) Séance du 4 septembre 1972.

([1]) J. Parello, M. Rivière, E. Desherces et A. Lattes, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1097.
([2]) J. H. Amin et P. de Mayo, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 1585.
([3]) G. Just et L. S. Ng, *Canad. J. Chem.*, 46, 1968, p. 3381.
([4]) R. Oine et T. Mukai, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 157.
([5]) H. Izawa, P. de Mayo et T. Tabata, *Canad. J. Chem.*, 47, 1969, p. 51.
([6]) B. Fox et N. Rosenberg, *Chem. Commun.*, 1969, p. 1115.
([7]) R. Beugelmans et J. P. Vernes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 342.
([8]) H. Suguinome et H. Takahashi, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 5119.
([9]) M. Cunningham, L. S. Ng. et G. Just, *Canad. J. Chem.*, 49, 1971, p. 2891.
([10]) L. M. Jackman et S. Sternhell, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, New York, 1969, 2e éd., p. 198.
([11]) R. M. Moriarty et J. M. Kliegman, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 891.
([12]) G. Just et M. Cunningham, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1151.

Laboratoire
des Composés azotés polyfonctionnels,
U. E. R. de Chimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse,*
Haute-Garonne

et

Département
de Biochimie macromoléculaire
du C. N. R. S.,
B. P. n° 5051,
34033 *Montpellier,*
Hérault.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de la réduction du diphényl*-1.3 *dicyano*-2.3 *butène*-1 *par l'amalgame d'aluminium et l'eau. Effet isotopique du deutérium avec* D_2O. Note (*) de MM. **Georges Morel** et **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

La stéréochimie de la réduction d'un dinitrile itaconique par l'amalgame d'aluminium, en présence de divers agents protonants, est étudiée. Cette réduction est accompagnée d'une réaction secondaire de rupture de la molécule; cette réaction de rupture devient prépondérante lorsque la réduction est effectuée en présence de D_2O.

Nous avons montré que les succinonitriles **1** sont facilement chlorés dans CCl_4, en présence de KOH et d'une faible quantité de tertiobutanol ([1]). Lorsque $R = CH_2\Phi$, les dinitriles **2** obtenus sont rapidement déshydrohalogénés en milieu basique et la réaction peut conduire quantitativement aux arylidènesuccinonitriles **3** (E et Z). Ces oléfines ont également été préparées par la réaction de Horner ([2]).

1 **2** **3**

Il a été montré par ailleurs que la réduction des cétones α-éthyléniques peut procéder par l'intermédiaire d'un radical énolique ([3]). *A priori*, nous pouvions donc penser que la réduction des dinitriles itaconiques **3** pourrait s'effectuer, au moins partiellement et dans la mesure où il n'y a pas de réactions duplicatives, par l'intermédiaire du céténimine **4**. Or, nous connaissons déjà la stéréochimie de la protonation de ce céténimine. Elle résulte de l'induction apportée par le carbone asymétrique voisin. Le succinonitrile diastéréoisomère **1** A, le moins stable, est formé préférentiellement ([4]) :

4 **1** A (67 %) **1** B (33 %)

Ainsi, il nous a semblé intéressant d'étudier la réduction des succinonitriles **3** et de comparer sa stéréochimie à celle de la protonation du céténimine **4**. Pour effectuer cette réaction, nous avons choisi l'amalgame

d'aluminium en présence d'eau ([5]), les oléfines **3** n'étant pas réduites par le zinc, dans l'acide acétique.

Dans ces conditions, nous obtenons principalement un mélange des dinitriles (**1**, R = CH_2 Φ) dans lequel le pourcentage du diastéréoisomère A est égal à 65 % (tableau). La formation intermédiaire du céténimine **4** est donc probable.

Par contre, lorsque la réduction est effectuée dans l'éther saturé d'eau lourde, elle conduit surtout aux nitriles **5** et **6**, séparés par chromatographie en couche mince sur gel de silice (tableau). Les deux diastéréoisomères A sont encore prépondérants dans le mélange des succinonitriles **7** également obtenu (quatre diastéréoisomères).

Φ(CH₃)C(D)CN — **5**

Φ—CHD—CD₂CN — **6**

Φ(CH₃)C(CN)—C(CN)(D)CH(D)Φ — **7 A**

Les nitriles **5** et **6** sont identifiés par leurs spectres infrarouges et par leurs comportements chromatographiques en phase vapeur, identiques à ceux d'échantillons authentiques des nitriles **8** et **9**. De plus, le composé **5** échange facilement son deutérium dans l'éthanol aqueux, en présence de K_2CO_3, et conduit au nitrile **8**.

TABLEAU

Produits obtenus par l'action de l'amalgame d'aluminium sur les dinitriles **3**, *en solution dans l'éther et en présence de* AH *ou* AD, *pendant* 7 *jours à la température ambiante*

AH ou AD	% **3** récupéré (*)	% réduction (*) (**1** ou **7**)	% coupure (*) (**8** ou **5**)
H_2O (saturation)	–	85	15
D_2O »	–	35	65
CH_3OH (0,75 M)	25	55	20
CH_3OD (0,75 M)	25	60	15
C_2H_5OH (0,75 M)	75	20	5

(*) Ces pourcentages sont déterminés par RMN.

Lorsque la protonation est effectuée par H_2O, une faible quantité des nitriles **8** et **9** est également décelée par RMN dans le mélange brut obtenu. Lorsque l'eau est remplacée par un alcool ou par le méthanol D_1, la réaction devient beaucoup plus lente, mais la proportion entre les dinitriles réduits **1** et les produits de rupture **8** et **9** reste sensiblement la même (tableau). Le diastéréoisomère **1** A est toujours le plus abondant. Dans aucun cas, nous n'avons observé de produit de duplication.

Le mécanisme donné dans le schéma suivant, lorsque l'agent protonant est H_2O, pourrait partiellement expliquer ces résultats. La fixation de deux électrons, en présence d'eau, sur les nitriles **3**, conduit au carbanion **10** qui peut, soit se protoner pour donner le céténimine **4** (voie *a*), soit se réarranger par la rupture d'une liaison carbone-carbone (voie *b*). Il a déjà été montré que le cinnamonitrile, ainsi obtenu, est réduit sans duplication par l'amalgame d'aluminium ([6]).

Il faut alors admettre que les vitesses relatives des voies *a* et *b* dépendent non seulement de l'acidité de l'agent protonant [D_2O a un produit ionique environ sept fois plus faible que celui de H_2O, à 25° ([7]), ce qui diminue la vitesse de la voie *a*], mais aussi d'un effet isotopique ([8]), probablement sur l'anion **10**.

(*) Séance du 31 juillet 1972.

([1]) G. Morel, R. Seux et A. Foucaud, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1031.
([2]) D. Danion, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1972.
([3]) J. Wiemann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1454; N. Thoai, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1544.
([4]) G. Morel et A. Foucaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1744.
([5]) R. L. Augustine, *Reduction; Techniques and Applications in Organic Synthesis*, M. Dekker, Inc., New-York, 1968.
([6]) C. Sevellec, Résultats non publiés.
([7]) L. Pentz et E. R. Thornton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6931.
([8]) P. Laszlo et Z. Welvart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2412.

Groupe de Recherches
de Physicochimie structurale,
Université de Rennes,
R. P. n° 25 A,
35031 *Rennes,*
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction des organomagnésiens avec les thiocétones aliphatiques.* Note (*) de MM. **Daniel Paquer** et **Jean Vialle**, présentée par M. Henri Normant.

On étudie la réaction de cinq réactifs de Grignard avec la diméthyl-3.3 butanethione-2 et la diméthyl-2.4 pentanethione-3. Avec les magnésiens des bromures d'éthyle, d'isopropyle ou de tertiobutyle et dans l'éther, la réaction de réduction est prépondérante. Dans le THF on observe également une S-addition, particulièrement importante avec le bromure d'éthylmagnésium.

En 1970, P. Beak et J. W. Worley [1] ont montré que le bromure de phénylmagnésium ou le phényllithium réagissent avec la thiobenzophénone pour donner le sulfure de benzhydrure et de phényle. Plus récemment, M. Dagonneau et l'un de nous ont obtenu des résultats analogues avec d'autres organomagnésiens [2].

$$C_6H_5—\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}—C_6H_5 \xrightarrow{RMgX} C_6H_5—\overset{\overset{\displaystyle SR}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C}}—C_6H_5$$

Nous exposons ci-dessous les résultats obtenus en condensant plusieurs réactifs de Grignard sur deux thiocétones aliphatiques : la diméthyl-3.3 butanethione-2 *A* et la diméthyl-2.4 pentanethione-3 *B* [3].

$$R_1—\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}—R_2 \qquad A:\ R_1 = t\text{-Bu},\ R_2 = Me; \qquad B:\ R_1 = R_2 = i\text{-Pr}.$$

La réaction est effectuée dans l'éther ou le tétrahydrofuranne (THF) en utilisant trois équivalents de magnésien par mole de thiocétone. L'hydrolyse intervient 3 h après le début de la réaction. Les produits formés séparés par CPV sur colonne garnie de « Carbowax » 20 M, sont de cinq types différents :

$$-\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}-CH< \ (A \text{ ou } B) \xrightarrow[2)\ \text{hydrolyse}]{1)\ RMgX}$$

- → I : $-\overset{\overset{\displaystyle SH}{|}}{C}=C<$ (énethiolisation)
- → II : $-\overset{\overset{\displaystyle SR}{|}}{C}=C<$ (alkylation sur le soufre)
- → III : $-\overset{\overset{\displaystyle SH}{|}}{CH}-CH<$ (réduction)
- → IV : $-\overset{\overset{\displaystyle SR}{|}}{CH}-CH<$ (addition sur le soufre)
- → V : $-\overset{\overset{\displaystyle SH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}}-CH<$ (addition sur le carbone)

Les résultats obtenus qui dépendent en particulier du solvant utilisé pour la condensation sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Composés de départ			Rendement en composés obtenus									
RMgX		C=S	Solvant : Éther					Solvant : THF				
R	X		(I) ([a])	(II)	(III)	(IV)	(V)	(I) ([a])	(II)	(III)	(IV)	(V)
Méthyle ([b]).	I	*A*	10	–	–	–	90	–	–	–	–	–
	Br ([c])	*A*	–	–	–	–	–	–	50	–	33	–
	I	*B*	4	–	–	–	90	–	–	–	–	–
	Br ([c])	*B*	–	–	–	–	–	–	53	–	21	–
Éthyle....	Br	*A*	2	–	96	2	–	–	–	10	90	–
	Br	*B*	2	–	96	2	–	–	–	17	83	–
i-Propyle..	Br	*A*	2	–	70	28	–	2	–	48	50	–
	Br	*B*	4	–	85	11	–	8	–	60	32	–
t-Butyle...	Br	*A*	1	–	89	10	–	2	–	75	20	–
	Br	*B*	2	–	96	2	–	2	–	94	4	–
Vinyle.....	Cl	*A*	–	–	–	–	–	25	–	–	–	53
	Cl	*B*	–	–	–	–	–	10	–	–	–	40

([a]) L'ènethiol (I *B*) est effectivement isolé, le composé (I *A*) instable s'isomérise en *thiocétone A*.

([b]) Par réaction du méthyllithium dans l'éther on obtient :

— à partir de *A* : 20 % d'énethiolisation, 30 % de méthylthioalcène (II *A* 1) et 20 % de mercaptan (V *A* 1);

— à partir de *B* : 10 % d'ènethiol (I *B*), 25 % de méthylthioalcène (II *B* 1) et 35 % de mercaptan (V *B* 1).

([c]) Avec ce magnésien nous obtenons également un composé (VI) de double condensation sur le carbone et sur le soufre : 17 % à partir de *A* et 20 % à partir de *B*, dont la masse moléculaire a été déterminée par spectrographie de masse,

$$R_1-\overset{\displaystyle SCH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}-R_2$$

(VI)

Les structures attribuées sont en accord avec les analyses élémentaires et les spectres de RMN (tableau II). Les composés (II) étaient déjà décrits ([4]). Les composés (III *A*) et (III *B*) ont été préparés par réduction des thiocétones *A* ou *B* par le borohydrure de sodium puis alkylés par un halogénure convenable pour conduire aux divers sulfures (IV).

$$R_1R_2C{=}S \;(\text{A ou B}) \xrightarrow{NaBH_4} R_1R_2C(H)SH \;(\text{III}) \xrightarrow[B^-]{RX} R_1R_2C(H)SR \;(\text{IV})$$

En utilisant des composés deutériés ([5]) nous avons vérifié que l'hydrogène porté par le carbone initialement lié au soufre provient, pour les mercaptans (III) du radical R de l'organomagnésien et pour les sulfures (IV) de l'eau servant à l'hydrolyse.

TABLEAU II

Composés ([a])	Signaux caractérisant le proton ou le radical indiqué ([b])					
	—R_1	—R_2	$\rangle$C—H	—SR	—SH ([c])	$\rangle$C—R
(III *A*).......	0,97 *s* (9)	1,30 *d* (3)	2,77 *m* (1)	–	1,17 *d* (1)	–
(III *B*).......	0,97 *d* (6) 1,83 *m* (1)	0,97 *d* (6) 1,83 *m* (1)	2,35 *m* (1)	–	1,01 *d* (1)	–
(IV *A* 1)......	0,98 *s* (9)	1,23 *d* (3)	2,37 *q* (1)	2,07 *s* (3)	–	–
(IV *B* 1).....	1,00 *d* (6) de 1,70 à 2,20 *m* (3)	1,02 *d* (6)	–	2,08 *s* (3)	–	–
(IV *A* 2).....	0,97 s (9)	1,24 *d* (3)	– vers 2,50 *m* (3)	1,24 *t* (3)	–	–
(IV *B* 2).....	0,97 *d* (6) de 1,70 à 2,20 *m* (3)	1,00 *d* (6)	–	1,20 *t* (3) 2,50 *q* (2)	–	–
(IV *A* 3).....	0,98 *s* (9)	1,24 *d* (3)	2,50 *q* (1)	1,24 *d* (6) 2,83 *m* (1)	–	–
(IV *B* 3).....	0,97 *d* (6) de 1,70 à 2,20 *m* (3)	1,01 *d* (6)	–	1,23 *d* (6) 2,78 *m* (1)	–	–
(IV *A* 4).....	1,13 *s* (9)	1,25 *d* (3)	2,50 *q* (1)	1,37 *s* (9)	–	–
(IV *B* 4).....	0,97 *d* (6) de 1,70 à 2,20 *m* (3)	1,01 *d* (6)	–	1,30 *s* (9)	–	–
(V *A* 1)......	1,03 *s* (9)	1,40 *s* (3)	–	–	1,04 *s* (1)	1,40 *s* (3)
(V *B* 1)......	0,93 *d* (6) 1,90 *m* (1)	1,05 *d* (6) 1,90 *m* (1)	–	–	1,17 *s* (1)	1,20 *s* (3)
(V *A* 5)......	1,00 *s* (9)	1,50 *s* (3)	–	–	1,37 *s* (1)	de 5 à 6,5 *m* (3)
(V *B* 5)......	0,80 *d* (6) 1,87 *m* (1)	0,86 *d* (6) 1,87 *m* (1)	–	–	1,23 *s* (1)	de 4,9 à 6 *m* (3)
(VI *A* 1).....	1,01 *s* (9)	1,24 *s* (3)	–	2,00 *s* (3)	–	1,24 *s* (3)
(VI *B* 1).....	0,97 *d* (6) 2,00 *m* (1)	1,00 *d* (6) 2,00 *m* (1)	–	2,00 *s* (3)	–	1,01 *s* (3)

([a]) Code : (III) R_1—CH(SH)—R_2; (IV) R_1—CH(SR)—R_2; (V) R_1—C(SH)(R)—R_2; (VI) R_1—C(SR)(R)—R_2

A : R_1 = *t*-Bu, R_2 = Me; *B* : $R_1 = R_2$ = *i*-Pr

1 : R = Me; 2 : R = Et; 3 : R = *i*-Pr; 4 : R = *t*-Bu; 5 : R = vinyle

([b]) δ en 10^{-6}; *s* : singulet; *d* : doublet; *t* : triplet; *q* : quadruplet; *m* : multiplet; le nombre de protons concernés par un signal est indiqué entre parenthèses.

([c]) Le déplacement chimique de ce proton varie avec la concentration.

*

Les deux essais précédents ont été effectués sur les thiocétones *A* et *B*, les structures des composés obtenus ont été déterminées par RMN, les masses moléculaires par spectrographie de masse.

$R_1R_2C{=}S$ (A ou B) $\xrightarrow{1)\ C_2D_5MgBr;\ 2)\ H_2O}$ $R_1R_2C(D)SH$ + $R_1R_2C(H)SCD_2CD_3$

$R_1R_2C{=}S$ (A ou B) $\xrightarrow{1)\ C_2H_5MgBr;\ 2)\ D_2O}$ $R_1R_2C(H)SD$ + $R_1R_2C(D)SCH_2CH_3$

La réaction des organomagnésiens avec les thiocétones aliphatiques, dont nous poursuivons l'étude, est plus complexe qu'avec les thiocétones aromatiques [(1), (2)]. Les halogénures de méthyl et de vinyl magnésium conduisent à une C-addition. Avec les magnésiens des bromures d'éthyle, d'isopropyle ou de tertiobutyle et dans l'éther, la réaction de réduction est prépondérante. Dans le THF on observe également une S-addition, particulièrement importante avec le bromure d'éthyl magnésium.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) P. Beak et J. W. Worley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 4142; 94, 1972, p. 597.
(2) M. Dagonneau et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2067.
(3) D. Paquer et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3959.
(4) D. Paquer et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3327.
(5) Ces composés nous ont été fournis par André Janin, Ingénieur au C. N. R. S.

Département de Chimie,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14000 *Caen,*
Calvados.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse de la chimiluminescence produite par la décomposition thermique de l'oxyde nitreux à l'aide d'un spectromètre à balayage rapide.* Note (*) de M. **Gérard Dorthe**, Mlle **Michèle Le Diraison** et M. **Michel Destriau**, présentée par M. Paul Laffitte.

Nous avons exploré le domaine de longueurs d'onde compris entre 200 et 650 nm. Outre le spectre quasi continu (dû à $O+NO+M \rightarrow NO_2^*+M$; $NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$) déjà trouvé par d'autres auteurs, apparaissent les bandes de Schumann-Runge et d'Herzberg de l'oxygène.

De rares travaux concernent cette chimiluminescence; le plus important est celui de Kaufman et coll. [1]. Ils trouvèrent, en explosion et en décomposition quasi isotherme, le même spectre continu de 450 à 650 nm. Ils l'attribuèrent à la réaction de recombinaison

$$O + NO + M \rightarrow NO_2^* + M; \qquad NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu.$$

Il fut montré plus tard [[2], [3]] que le spectre d'émission de cette réaction de recombinaison s'étendait de 400 à 1400 nm.

Nous avons repris l'étude spectrale de la chimiluminescence produite par la décomposition thermique de N_2O, en nous plaçant approximativement dans les mêmes conditions expérimentales que celles de Kaufman et coll. (nous avons utilisé un système statique à des températures comprises entre 1000 et 1200 K).

Nous avons déjà montré [4] que la chimiluminescence s'étend dans l'ultraviolet où l'émission due à NO_2^* est impossible. Cependant, ayant utilisé des filtres interférentiels, nous ne pouvions en établir le spectre.

L'utilisation d'un spectromètre à balayage rapide (M 501 « Warner Swasey ») nous a permis de réaliser cette étude spectrale.

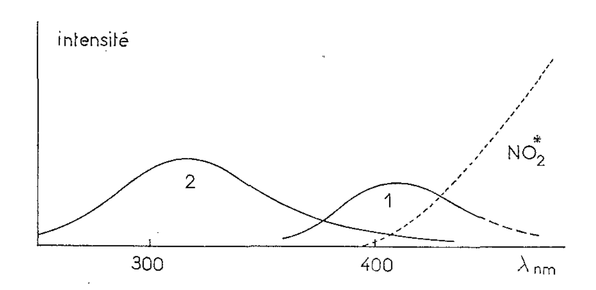
Nous avons constaté que les spectres d'émission n'étaient pas identiques en explosion et en décomposition quasi isotherme.

En explosion, l'émission se prolonge jusqu'à 200 nm (et probablement en dessous) avec un maximum d'intensité dans l'ultraviolet entre 300 et 330 nm. L'évolution spectrale, au cours de la décomposition, montre qu'il existe, en dehors de l'émission due à NO_2^*, deux systèmes de bandes. Celui qui apparaît le premier s'étend de 360 nm environ au bleu (la limite supérieure précise est difficile à définir à cause de la superposition de l'émission

de NO_2^*). Le second, auquel est dû le maximum d'intensité (dans l'ultraviolet) entre 300 et 330 nm, s'étend de 200 à 430 nm.

Ce qui précède peut se traduire très schématiquement par la figure.

En décomposition quasi isotherme, le premier système de bandes demeure alors que le second devient indétectable.



Identification des systèmes de bandes. — *Premier système de bandes.* — Son spectre semble s'identifier à celui des bandes d'Herzberg de l'oxygène dues (5) à la transition

$$O_2^* (^3\Sigma_u^+) \rightarrow O_2 (^3\Sigma_g^-) + h\nu.$$

Le mécanisme de décomposition thermique le plus souvent admis pour le domaine de température considéré est le suivant :

(1)	N_2O	$\rightarrow$	$N_2 + O,$	$\Delta H_0^0 = +38{,}7$ kcal,
(2′)	$O + N_2O$	$\rightarrow$	$2\,NO,$	$\Delta H_0^0 = -36{,}3$ kcal,
(2″)	$O + N_2O$	$\rightarrow$	$N_2 + O_2,$	$\Delta H_0^0 = -79{,}3$ kcal,
(3′)	$O + NO + M$	$\rightarrow$	$NO_2^* + M;$	$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu,$
(3″)	$O + NO + M$	$\rightarrow$	$NO_2 + M,$	$\Delta H_0^0 = -71{,}8$ kcal,
(4)	$O + NO_2$	$\rightarrow$	$NO + O_2,$	$\Delta H_0^0 = -46{,}2$ kcal,
(5)	$O + O + M$	$\rightarrow$	$O_2 + M,$	$\Delta H_0^0 = -118{,}0$ kcal.

Les réactions (3′) et (5) sont, cinétiquement, négligeables. L'oxygène atomique est dans l'état ^3P pour toutes les réactions citées ci-dessus.

Nous n'avons observé que les bandes d'Herzberg concernant les transitions issues des niveaux vibrationnels $v' = 0$ et $v' = 1$ de l'état $^3\Sigma_u^+$. Ce fait semble indiquer que la réaction, principalement responsable des bandes d'Herzberg, n'est pas la réaction de recombinaison (5), mais une autre réaction, en l'occurrence la réaction (2″).

S'il en est ainsi, l'énergie d'activation $E_{2''}$ de la réaction (2″) doit vérifier sensiblement [(6), (7)] :

$$104 \text{ kcal } (v' = 1) \leq E_2'' - \Delta H_0^0 < 106{,}5 \text{ kcal } (v' = 2),$$

d'où l'on tire $25 \leq E_{2''} < 27$ kcal.

Ce résultat est en accord avec les déterminations cinétiques de $E_{2''}$ qui indiquent $21 < E_{2''} < 28$ kcal [[8] à [12]].

Second système de bandes. — C'est le système de bandes de Schumann-Runge correspondant [5] à la transition

$$O_2^* (^3\Sigma_u^-) \rightarrow O_2 (^3\Sigma_g^-) + h\nu.$$

L'état $^3\Sigma_u^-$ est vraisemblablement produit par la réaction

$$O(^1D) + O(^3P) + M \rightarrow O_2^* (^3\Sigma_u^-) + M.$$

En effet, N_2O peut [13] se décomposer de deux façons :

$$(1) \qquad N_2O(^1\Sigma) \xrightarrow{k_1} N_2O(^3\pi) \rightarrow N_2(^1\Sigma) + O(^3P) \qquad \begin{cases} \Delta H_0^0 = 38{,}7 \text{ kcal,} \\ E_1 = 58 \text{ kcal;} \end{cases}$$

$$(1') \qquad N_2O(^1\Sigma) \xrightarrow{k_{1'}} N_2(^1\Sigma) + O(^1D) \qquad \begin{cases} \Delta H_0^0 = 84 \text{ kcal,} \\ E_{1'} = \Delta H_0^0. \end{cases}$$

La réaction (1′) est, cinétiquement, toujours négligeable devant la réaction (1). Cependant, bien que l'on ait toujours $k_{1'} \ll k_1$, la production de $O(^1D)$ croît avec la température, relativement, plus que celle de $O(^3P)$.

En explosion, la concentration en $O(^1D)$ peut donc devenir suffisante pour rendre détectables les bandes de Schumann-Runge.

Un exposé de cette étude sera publié prochainement.

(*) Séance du 26 juin 1972.

[1] F. Kaufman, N. J. Gerri et R. E. Bowman, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 106.
[2] A. Fontijn, C. B. Meyer et H. I. Schiff, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 64.
[3] H. P. Broida, H. I. Schiff et T. M. Sugden, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 259.
[4] G. Dorthe et M. Destriau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2406.
[5] R. W. Nicholls, *Ann. Geophys.*, 20, 1964, p. 144.
[6] N. Basco et R. G. W. Norrish, *Disc. Faraday Soc.*, 33, 1962, p. 99.
[7] J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1338.
[8] F. Kaufman, *Progr. Reaction kinetics*, 1, 1961, p. 1.
[9] A. A. Borisov, *Kinet. Katal.*, 9 (3), 1968, p. 482.
[10] E. S. Fishburne et R. Edse, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 515.
[11] H. Henrici et S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 1333.
[12] C. P. Fenimore et G. W. Jones, 8e *Symp. Combust.*, 1962, p. 127.
[13] S. C. Barton et J. E. Dove, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 521.

Laboratoire de Chimie physique A,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33400 *Talence,*
Gironde.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique d'échange de protons dans les solutions aqueuses d'adénosine 5'-monophosphate.* Note (*) de MM. **Jacques Lang**, **Jean Sturm** et **Raoul Zana**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'absorption ultrasonore de solutions d'adénosine 5'-monophosphate à 25° et entre 1 et 115 MHz a permis d'obtenir les constantes de vitesse associées à l'équilibre entre différentes formes ionisées de ce nucléotide. Le changement de volume associé à cet équilibre a également été déterminé.

Pour confirmer l'interprétation des résultats d'absorption ultrasonore obtenus avec des solutions aqueuses d'ADN ([1]), une étude similaire a été effectuée sur une série de nucléotides ([2]). Les variations de α/f^2 (α, coefficient d'absorption ultrasonore; f, fréquence) en fonction du pH, observées dans ces deux études, ont été attribuées à des transferts de protons [([1]), ([2])]. Nous étudions plus particulièrement dans cette Note l'influence de la fréquence ultrasonore sur l'amplitude du maximum d'absorption obtenu dans le cas de l'adénosine 5'-monophosphate (5'-AMP) ([2]). Nous proposons un mécanisme qui précise la nature de ces transferts de protons et qui permet d'obtenir des données quantitatives sur ces réactions.

1. Résultats expérimentaux. — Les mesures ont été faites à 25° et entre 1 et 115 MHz pour des concentrations en 5'-AMP (produit « Sigma ») comprises entre 0,0028 et 0,155 M.

Le maximum apparait pour une valeur pH_M du pH égale à 5,08 ± 0,05, indépendante de la fréquence, de la concentration en 5'-AMP dans le domaine de concentration 0,02 à 0,155 M et de la force ionique entre 0,02 et 0,15 M (NaCl). D'autre part, l'amplitude, $(\alpha/f^2)_M$, de ce maximum est également indépendante de la force ionique entre 0,02 et 0,15 M. Le maximum a aussi été obtenu en présence d'urée 7 M; son amplitude est alors environ moitié de celle obtenue en utilisant l'eau pure comme solvant. La courbe 2 de la figure 1 montre que la variation de $(\alpha/f^2)_M$ avec l'activité a_N du nucléotide a une allure sigmoïdale. L'ensemble de ces résultats indique que le maximum d'absorption ne peut être dû à des équilibres conformationnels de la molécule de 5'-AMP, comme cela semble être le cas à pH neutre ([3]), ou à des équilibres d'association ([4]).

La figure 2 donne les variations de $(\Delta\alpha/f^2)_M = (\alpha/f^2)_M - (\alpha/f^2)_C$ [où $(\alpha/f^2)_C$ est la valeur, constante, de α/f^2 en dehors du domaine de pH où apparait le maximum] en fonction de f pour quatre solutions de 5'-AMP. Les valeurs de $(\Delta\alpha/f^2)_M$ se placent sur une courbe d'équation

$$(\Delta\alpha/f^2)_M = A/[1 + (f^2/f_R^2)]$$

caractérisée par une seule fréquence de relaxation f_R ([5]), pour chacune des solutions étudiées. Les courbes ont été tracées en utilisant les valeurs de A et f_R qui figurent dans le tableau de la figure 2.

L'étude potentiométrique des solutions de 5'-AMP montre que pH_M correspond précisément au pH du point d'équivalence, ou point de neutralisation, de l'atome d'azote ionisable N_1 de l'adénine ([6]). Ce pH est donné par la relation

$$pH_A = \frac{pK_N + pK_{P_2}}{2}, \tag{1}$$

où pK_N et pK_{P_2} sont respectivement les pK relatifs à l'azote N_1 et à la fonction acide phosphorique secondaire. Les valeurs 3,8 et 6,5 obtenues

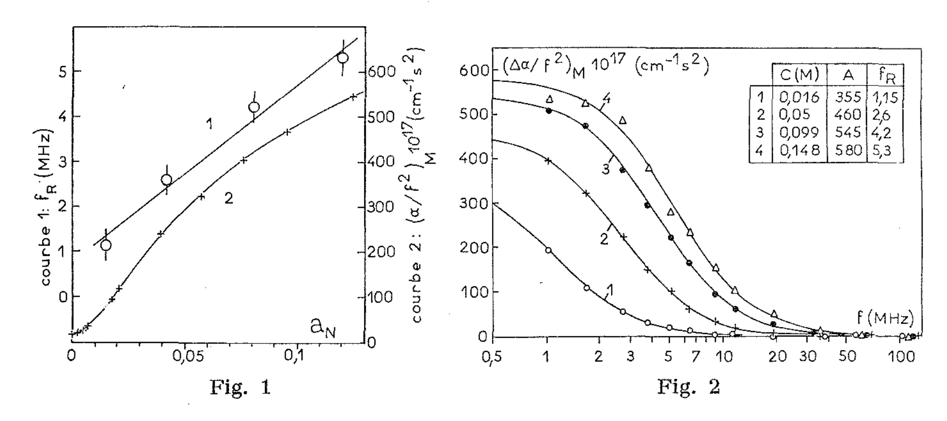
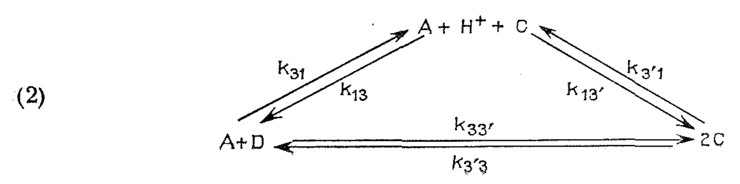


Fig. 1 Fig. 2

pour ces pK sont en bon accord avec celles trouvées par d'autres auteurs [([7]), ([8])].

2. Discussion. — Aux pH supérieurs à 3 la fonction acide phosphorique primaire est fortement dissociée. On peut alors considérer qu'aux pH voisins de 5 la solution de 5'-AMP ne contient que des molécules dans les états d'ionisation suivants : (A) $N_1-R-PO_4^{=}$; (B) $N_1H^+-R-PO_4^{=}$; (C) $N_1-R-PO_4H^-$ et (D) $N_1H^+-R-PO_4H^-$ où R représente la partie non ionisable de la molécule de nucléotide. Le calcul, à partir des valeurs des pK, des proportions des espèces A, B, C et D en fonction du pH montre que B est toujours en quantité négligeable par rapport à A, C et D. Selon le schéma général proposé par Eigen ([9]), aux pH compris entre 4 et 7, les échanges de protons entre ces trois espèces peuvent être représentés par

(2)



Le calcul de la fréquence de relaxation correspondant à un tel système, en appliquant l'hypothèse de l'état stationnaire à l'ion H^+, donne

$$(3) \qquad {}_{R} = \frac{a_N}{2\pi} k_{33'} + \frac{\theta\, a_H}{K_{P_2}\, F(a_H)} + \frac{k_{31}\, k_{13'}\, K_{P_2}\, F(a_H) + \Phi\, a_H}{k_{13}\, a_H + k_{13'}\, K_{P_2}},$$

où a_H est l'activité des protons,

$$\theta = 4\, k_{3'3} - k_{33'}, \qquad \Phi = 4\, k_{13}\, k_{3'3} - k_{31}\, k_{13'} \qquad \text{et} \qquad F(a_H) = 1 + \frac{a_H}{K_{P_2}} + \frac{a_H^2}{K_N\, K_{P_2}},$$

On peut montrer que f_R passe par un minimum pour une valeur du pH donnée par la relation (1) si l'on suppose que les constantes de vitesse d'association k_{13} et $k_{13'}$ sont peu différentes. Cette hypothèse est justifiée par les résultats obtenus sur les équilibres de protonation [9].

L'équation (3) prévoit l'augmentation linéaire de f_R avec a_N qui a été observée expérimentalement (*fig.* 1). L'expression de la pente de la droite $f_R = f(a_N)$, donnée par l'équation (3), jointe à $K_N/K_{P_2} = k_{33'}/k_{3'3}$ permet d'obtenir les valeurs $k_{33'} = 2{,}6.10^9\ M^{-1}.s^{-1}$ et $k_{3'3} = 5{,}8.10^6\ M^{-1}.s^{-1}$ des constantes de vitesse pour la réaction d'échange direct de protons : $A + D \rightleftharpoons 2\,C$. Notons que ces constantes de vitesse sont plus faibles que dans le cas de simples réactions protolytiques [9]. Ce résultat est vraisemblablement dû à un plus faible coefficient de diffusion des molécules de nucléotides comparé à celui du proton et à des facteurs stériques [9].

L'amplitude $\Delta\alpha/f^2 = \alpha/f^2 - (\alpha/f^2)_C$, de l'absorption ultrasonore dans le domaine de pH où apparaît la maximum, peut être calculée en tenant compte uniquement de l'équilibre d'échange direct; on obtient à 25° :

$$(4) \qquad \frac{\Delta\alpha}{f^2} = 1{,}18.10^{-7}\, \Delta V_0^2\, \frac{a_N\, a_H^2}{F(a_H)\,(4\, K_{P_2}\, a_H + K_N\, K_{P_2} + a_H^2)}\, \frac{1}{1 + \dfrac{f^2}{f_R^2}},$$

où ΔV_0 est le changement de volume associé à la réaction. Comme nous l'avons observé expérimentalement, cette expression de $\Delta\alpha/f^2$ passe par un maximum pour la valeur du pH donnée par l'équation (1).

Bien que l'expression (4) ne corresponde pas exactement au schéma réactionnel (2), on peut utiliser les résultats de la figure 2 pour évaluer ΔV_0. On a ainsi obtenu $\Delta V_0 = 27\ cm^3/mole$. Ce résultat est en bon accord avec la valeur de 31 $cm^3/mole$ que l'on peut calculer à partir des valeurs des volumes molaires partiels de H^+, $HPO_4^=$ et $H_2PO_4^-$ [10] et du changement de volume associé à la réaction $BH^+ \rightarrow B + H^+$ [11] où B représente une amine cyclique.

Un schéma analogue à celui qui est proposé ici devrait permettre de donner une interprétation des maximums d'absorption obtenus en milieu acide pour d'autres nucléotides [2].

(*) Séance du 4 septembre 1972.

(1) J. Sturm, J. Lang et R. Zana, *Biopolymers*, 10, 1971, p. 2639.
(2) J. Lang, J. Sturm et R. Zana, soumis pour publication.
(3) L. M. Rhodes et R. P. Schimmel, *Biochemistry*, 10, 1971, p. 4426.
(4) G. P. Rossetti et K. E. Van Holde, *Biochem. Biophys. Res. Com.*, 26, 1967, p. 717.
(5) K. F. Herzfeld et T. A. Litovitz, *Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves*, Academic Press Inc., New York, N. Y., 1959.
(6) J. J. Christensen, J. H. Rytting et R. M. Izatt, *Biochemistry*, 25, 1970, p. 4907.
(7) J. Clauwaert et J. Stockx, *Z. Naturforsch.*, 23 *b*, 1968, p. 25.
(8) R. Philips, P. Eisenberg, P. George et R. Rutman, *J. Biol. Chem.*, 240, 1965, p. 4393.
(9) M. Eigen, *Angew. Chem.*, Int. Ed., 3, 1964, p. 1.
(10) F. J. Millero, *Chem. Rev.*, 71, 1971, p. 147.
(11) S. Cabani, G. Conti, L. Lepori et G. Leva, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 1343.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67083 Strasbourg-Cedex,
Bas-Rhin.

ÉLECTROCHIMIE. — *Observation de l'effet de cathode au cours de l'électrolyse de la cryolithe à* 1025°C. Note (*) de M. **Pierre Mergault**, Mme **Christiane Brunet-Lefort** et M. **Jean-Claude Valognes**, transmise par M. Georges Champetier.

L'effet de cathode (e. c.), observé jusqu'ici seulement dans les solutions aqueuses [1], se manifeste dans la cryolithe par une forte surtension cathodique et un régime de décharge dont le spectre contient des raies du sodium, de l'aluminium et du calcium ainsi que des raies interdites du sodium.

1. Dispositif expérimental. — On utilise de la cryolithe naturelle du Groenland fondue dans un creuset de graphite servant d'anode, déjà décrit [2]. La cathode est une tige de graphite (qualité 5501, « Le Carbone Lorraine ») de 3 mm de diamètre dont l'extrémité est taillée en pointe et enfoncée de 2 mm dans le bain, au centre du creuset. Un intensiostat (15 A-100 V, Ets « Fontaine ») fournit le courant d'électrolyse.

2. Description de l'e. c — Avec une intensité de 15 A (densité de courant cathodique de 200 A/cm² environ), la tension U_{AC} aux bornes de la cellule est de 10 V au cours de l'électrolyse normale, la cathode s'entourant alors d'une lueur jaune. Quelques secondes après le début de l'électrolyse, cette lueur jaune est brusquement remplacée par un régime de décharge très lumineux localisé d'abord dans la gaine gazeuse entourant la cathode [comme cela s'observe habituellement pendant l'effet d'anode (e. a.), dans des conditions analogues], qui gagne ensuite une zone située dans la vapeur se dégageant au-dessus du bain, comme dans les G. D. E. (« glow discharges electrolysis ») [3]. En même temps qu'une lumière intense apparaît à la cathode, U_{AC} passe à 50 V, puis atteint 100 V en quelques minutes (limite imposée par l'intensiostat utilisé). Le phénomène est très violent et de nombreuses gouttes de bain sont projetées à l'extérieur du creuset. La cathode s'échauffe et s'use rapidement, de sorte qu'il est nécessaire de l'enfoncer progressivement dans le bain pour que le processus se poursuive.

Le phénomène ainsi décrit correspond bien à l'e. c. observé par H. H. Kellog [1] dans les solutions aqueuses, sauf en ce qui concerne l'extension des décharges à une zone située au-dessus du bain qui ne s'observe pas non plus en e. a. Enfin, si la hauteur immergée de la cathode devient supérieure à 1 cm, l'e. c. cesse et on passe alors en e. a.

3. Étude électrique. — Une tige de graphite plongeant dans le bain sert d'électrode de comparaison; en fonction du temps, on enregistre simultanément les deux différences de potentiel, U_{EA} entre l'électrode de comparaison et l'anode, U_{EC} entre l'électrode de comparaison et la cathode (« Visicorder 2206 Honeywell »). La figure donne la reproduction d'un de

ces enregistrements : on peut y voir, après 20 s d'électrolyse normale, puis 40 s d'e. a., le passage de l'e. a. à l'e. c. obtenu en relevant lentement la cathode, initialement immergée de 2 cm dans le bain.

On remarque que ce passage est pratiquement instantané et que la surtension anodique liée à l'e. a. cesse au moment du changement e. a.-e. c., alors qu'apparaît une surtension cathodique caractérisant l'e. c. On remarque également sur cette figure que lors de l'e. a., U_{EA} et U_{EC} oscillent, alors que pendant l'e. c., seule U_{EC} oscille. De plus, U_{AC} saute de 60 à 40 V environ lorsqu'on passe de l'e. a. à l'e. c., ce qui veut dire que la conduction du courant par les décharges en e. c. est plus aisée que par celles en e. a., et qui s'explique facilement par la présence de sodium à l'état de vapeur dans la gaine entourant la cathode et au-dessus du bain.

4. Une étude spectroscopique est en cours : l'émission lumineuse est observée verticalement au-dessus du creuset. Un « périscope » et une lentille convergente permettent d'en former une image secondaire, qu'un système de deux lentilles projette sur la fente d'entrée d'un spectromètre-graphe Sopra déjà décrit [4]. Sur toutes les photographies de spectres obtenues, on observe les raies permises, plus ou moins élargies, des atomes neutres de Al I, Na I et Ca I [impureté principale de la cryolithe naturelle utilisée [2]], quelques raies (interdites par les règles de sélection de l'atome non perturbé) du sodium suivantes :

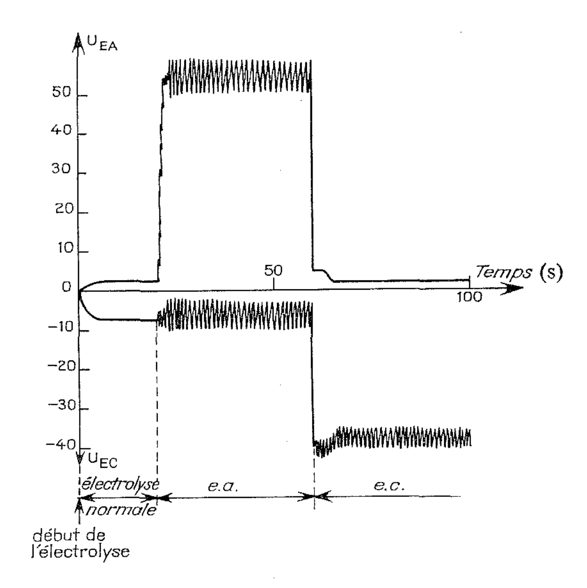
$4s \to 3s$	3 883 Å	–
$4f \to 3p$	5 670	5 675,7 Å
$5p \to 3p$	5 526	5 533
$5f \to 3p$ et $5g \to 3p$	4 977,6	4 973,4
$6p \to 3p$	4 915	4 919
$6f \to 3p$	4 662	4 665,8
$6h \to 3p$	4 661,3	4 665

ainsi que quelques raies et un spectre moléculaire (tête de bande à 4 961 Å) non encore identifiés.

5. La présence des raies interdites montre qu'il existe des microchamps ioniques et électroniques. Mais, étant donné le nombre important d'éléments différents constituant le plasma et le caractère de la source (on reçoit à la fois la lumière émise par la gaine entourant la cathode dans le bain et celle émise par le plasma extérieur au bain), les paramètres du plasma sont difficilement calculables. On note enfin une forte autoabsorption des raies $3p \to 3s$ du sodium.

6. C'est la première fois, à notre connaissance, qu'un e. c. en milieu sel fondu est décrit. Cette décharge, comme dans l'e. a., se produit à travers une gaine gazeuse entourant la cathode. La lueur jaune entourant la cathode au début de l'électrolyse est sans doute de la vapeur de sodium, la tempé-

rature d'ébullition du sodium étant inférieure à 1025°C. D'autre part, la notion de densité critique de courant reste probablement valable (l'e. c. ne se déclenche que si la cathode est très peu immergée dans le bain), mais la question que l'on peut se poser concerne le mécanisme du passage de l'e. a. à l'e. c., ce qui est le cas sur la figure par exemple, et inversement : pour l'instant, la prédominance de l'un sur l'autre n'est guère explicable.



7. Il est donc permis de parler d' « effets d'électrode » (l'effet d'électrode est ainsi, soit l'e. a., soit l'e. c.) dans les solutions électrolytiques aqueuses ou non, et il est vraisemblable qu'on a affaire à un phénomène très général, susceptible d'être provoqué lors de toute électrolyse, dès lors que la densité de courant sur l'électrode étudiée est suffisante; d'autres facteurs, tel le rapport des surfaces des électrodes par exemple, interviennent également.

(*) Séance du 16 août 1972.

(1) H. H. Kellog, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 133.

(2) R. Jacoud, *Thèse*, Paris, 1967 (publiée dans la revue *Métaux, Corrosion, Industrie*, nos 505 et 506, 1967).

(3) A. Hickling, dans *Modern aspect of electrochemistry*, no 6, publié sous la direction de J. O. M. Bockris et B. E. Conway, Butterworths Ed., 1971.

(4) T. Biaz, J. C. Valognes et P. Mergault, *Comptes rendus*, 275, série B, 1972, p. 21.

Laboratoire
de Physique des Liquides ioniques,
Tour 15,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude des propriétés mécaniques dynamiques des formes allotropiques du polypentène*-1. Note (*) de MM. **Jean-Yves Decroix**, **Guy Nemoz**, **Jean-François May** et **Georges Vallet**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude des propriétés mécaniques dynamiques à basses fréquences des formes allotropiques du polypentène 1 semble indiquer que l'origine du pic de relaxation β serait due à la superposition du mouvement des chaînes principales et latérales dans la partie amorphe, comme dans les polyoléfines de type $(CH_2—CHR)_n$ (R, groupe alcoyle), et de la vibration des groupements R reliés au cristal mais rejetés à l'extérieur de la zone organisée.

Dans le cadre d'une étude plus générale reliant la morphologie aux propriétés mécaniques dynamiques des polyoléfines, nous nous sommes intéressés au comportement du polypentène qui présente deux variétés allotropiques (tableau I).

Tableau I [1]

Forme	Maille	Paramètres cristallins (Å) a	b	c	Type d'hélice	Distance entre 2 unités monomères (Å)	T (fusion) (°C)
I....	Monoclinique	11,2	20,85	6,49	3_1	2,16	130
II...	»	19,3	16,9	7,08	4_1	1,77	80

1. Caractérisation des produits de départ. — Le polypentène utilisé, préparé par le laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, a été étudié par D. Convard [2] : les processus d'obtention des deux formes ont été décrits et une méthode de préparation originale de la forme II a été proposée. La masse moléculaire moyenne en nombre, déterminée dans le chloroforme à 37°C est de 150 000, le second coefficient du viriel a pour valeur $0,4.10^{-2}$ C. G. S. La viscosité intrinsèque est de 215 cm^3/g dans l'heptane à 20°C.

2. Propriétés mécaniques. — Elles ont été déterminées à l'aide d'un viscoélasticimètre Rhéovibron DDV II (« Toyo Measuring Instrument »). Le principe de la mesure consiste à appliquer une contrainte de traction sinusoïdale de fréquence et d'amplitude connue a une extrémité de l'éprouvette (film parallélépipédique). La déformation résultante, qui présente un déphasage δ avec la contrainte est lue directement. Cet appareil permet notamment d'obtenir la tangente de l'angle de perte (tg δ) à quatre fréquences (3,5, 11, 35 et 110 Hz) dans un domaine de température (— 180°C, + 200°C).

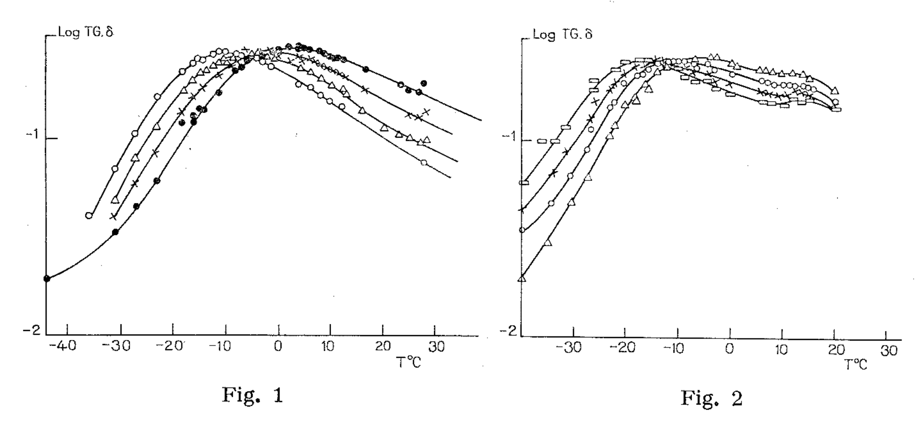


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Polypentène forme I.

Courbes des variations de tangente δ en fonction de la température.

● 110 Hz; × 35 Hz; △ 11 Hz; ○ 3,5 Hz.

Fig. 2. — Polypentène forme II.

Courbes des variations de tangente δ en fonction de la température

△ 110 Hz; ○ 35 Hz; × 11 Hz; □ 3,5 Hz.

Les résultats obtenus sur les formes I et II du polypentène sont reportés sur les figures 1 et 2. La position des maximums est indiquée dans le tableau II (en kelvin).

TABLEAU II

	Fréquence (Hz)			
Forme	110	35	11	3,5
I...........	265–266	261	256	252
II..........	267–268	263	259	255

Les énergies d'activation (*fig.* 3) calculées en supposant que l'équation d'Arrhénius $f = f_0 e^{-\Delta H/RT}$ { dans laquelle f est la fréquence, T la température du maximum (en Kelvin) à cette fréquence et ΔH l'énergie d'activation du mouvement } est applicable dans ce domaine restreint de température et de fréquence, ont pour valeur respectivement 35 kcal pour la forme I et 39 kcal pour la forme II. Par ailleurs, on note un dissymétrie des courbes des variations de tangente δ (*fig.* 1 et 2) plus accentuée pour la forme II. Compte tenu du domaine de température et de fréquence nous nous trouvons en présence d'un mécanisme de relaxation β. Afin de déterminer le temps de relaxation moyen correspondant à chacune des deux formes, nous avons appliqué le principe de superposition temps-température en introduisant un facteur de glissement a_T défini à une température T (K)

relativement à une température de référence T_S telle que $T_S = T_V + 50$ (T_V = température de transition vitreuse). Dans ces conditions, le coefficient a_T a pour expression (3) :

$$\log_{10} a_T = \frac{-8,86\,(T - T_S)}{101,6 + T - T_S}.$$

Il est ainsi possible de tracer les courbes maîtresses d'absorption à $T_S = 278$ K (*fig.* 4). Les temps de relaxation obtenus en faisant $\omega\tau = 1$ au

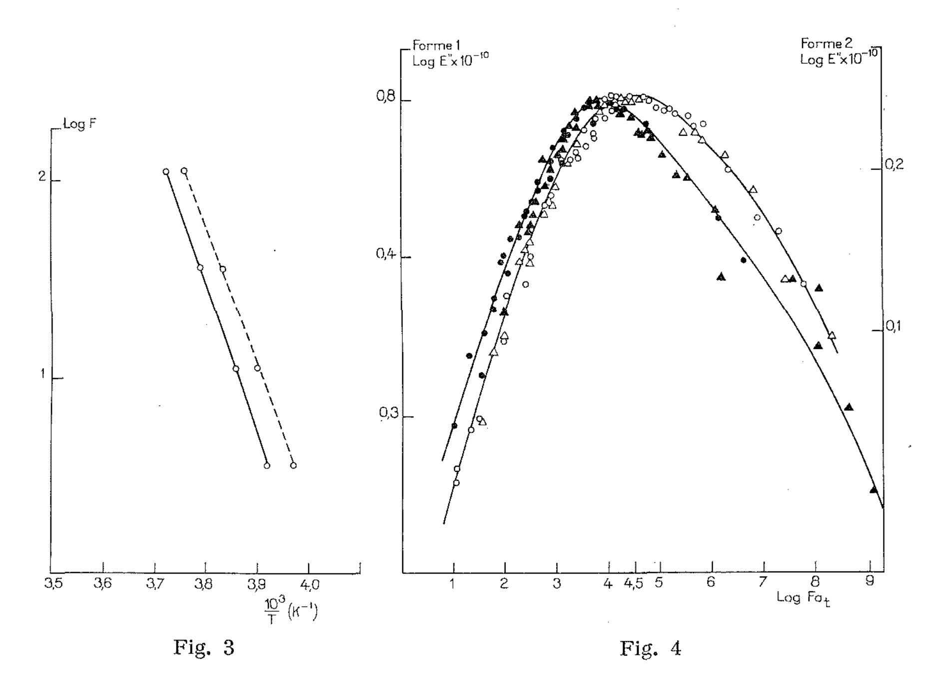


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Courbes des variations de la fréquence en fonction de l'inverse de la température des maximums de tg δ.

——○—— forme II; ----○---- forme I.

Fig. 4. — Courbes maîtresses. Température de référence 5°C.

○ △ polypentène, forme I;
● ▲ polypentène, forme II.

maximum (ω, pulsation de la fréquence; τ, temps de relaxation) ont les valeurs de $1,6.10^{-5}$ s pour la forme II et 5.10^{-6} s pour la forme I.

3. Interprétation. — Les travaux effectués précédemment au Laboratoire sur d'autres polyoléfines de type $(CH_2-CHR)_n$ où R est un groupement alcoyle [polypropylène (4), polybutène (5), polyhexène (6)] ont permis de rattacher l'origine du pic de relaxation β à un mouvement généralisé des chaînes de la partie amorphe par suite de la mise en mouvement des groupe-

ments alcoyle R. Or il est possible de distinguer deux types de ramifications : celles de la partie totalement amorphe et celles rejetées à l'extérieur du cristal mais reliées à une partie organisée. Quand les groupes latéraux sont petits ($-CH_3$; $-CH_2-CH_3$) seules les chaînes se trouvant entièrement dans la zone amorphe se mettent en mouvement. A partir d'une certaine taille (en l'occurence trois carbones) il y a superposition du phénomène de mise en mouvement généralisé des chaînes amorphes et de la mise en vibration des groupements R rejetés à l'extérieur des cristallites ce qui explique la dissymétrie des courbes des variations de tangente δ. Par ailleurs dans le cas du polypentène amorphe (7) et du polyhexène on n'a pas observé de dissymétrie. En effet, il n'y a pas de cristal et il ne saurait y avoir de vibration de chaînes rejetées à l'extérieur des cristallites. Cette dissymétrie est accentuée dans le cas de la forme II du polypentène car la distance entre deux unités monomères étant plus faible (tableau I) l'énergie à fournir pour atteindre la résonance est donc plus grande (39 kcal au lieu de 35) et le temps de relaxation plus long car l'empêchement stérique augmente. Des mesures de propriétés électriques complémentaires effectuées au laboratoire (2) semblent indiquer l'existence de deux maximums en température pour chaque forme, chaque maximum de la forme II étant situé effectivement plus haut que celui de la forme I.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

(1) A. J. Turner Jones, *Polymer*, 7, 1966, p. 23.
(2) D. Convard, *Thèse*, Lyon, 1972.
(3) M. L. Williams, R. F. Landel et J. D. Ferry, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 359.
(4) C. Smadja, *Thèse*, Lyon, 1967.
(5) J. Y. Decroix, J. F. May et G. Vallet, *Die Makromolekulare Chemie* (à paraître).
(6) J. L. Grandaud, J. F. May, P. Berticat et G. Vallet, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 500.
(7) A. E. Woodward, J. A. Sauer et R. A. Wall, *J. Polym. Sci.*, 50, 1961, p. 117.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université Claude-Bernard,
Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude spectroscopique infrarouge et Raman du métaniobate de potassium.* Note (*) de M. **Nguyen Quy Dao**, Mlle **Élisabeth Husson** et Mme **Yvonne Repelin**, présentée par M. Paul Bastien.

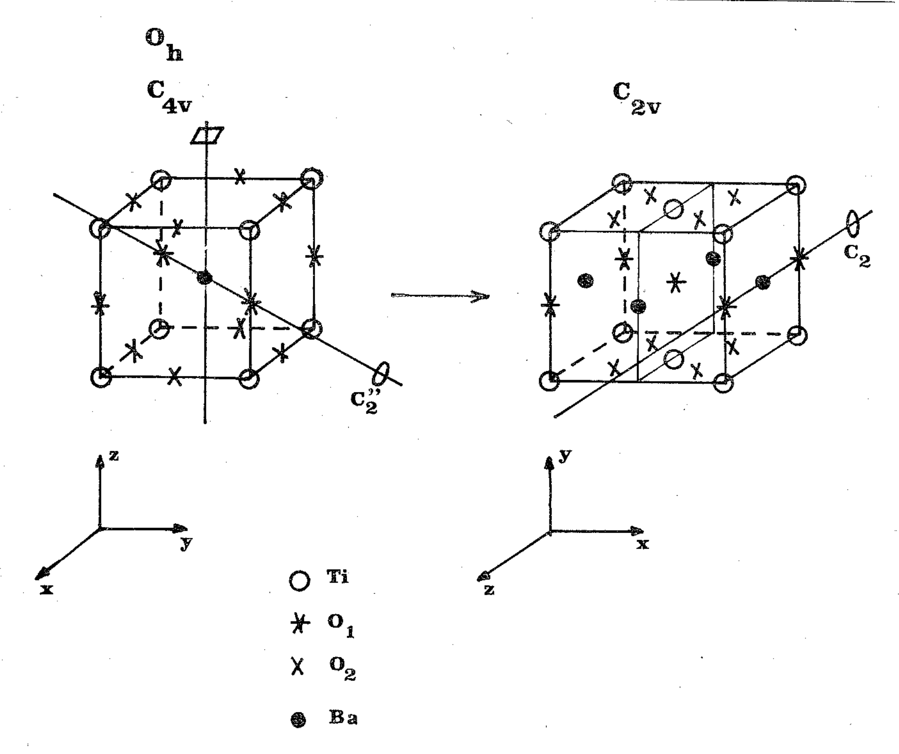
L'étude spectroscopique par absorption infrarouge et diffusion Raman et la comparaison de cette étude avec celle faite pour $BaTiO_3$ ont permis d'attribuer les fréquences de vibration du composé $KNbO_3$. Les fréquences se situant dans les régions 650 et 300 cm^{-1} peuvent être considérées comme caractéristiques de NbO_6 alors que les très basses fréquences sont influencées par la symétrie du réseau cristallin.

L'étude du métaniobate de potassium par spectroscopie infrarouge et Raman se situe dans un ensemble de travaux tendant, d'une part à montrer les vibrations des spectres optiques liés aux changements de phase existant dans les oxydes mixtes et en particulier dans les niobates et, d'autre part, à comparer et interpréter les spectres des différents types de structure de ces oxydes mixtes. Le métaniobate de potassium a la structure pérovskite; les spectres d'absorption infrarouge de niobates à structure pérovskite ont déjà fait l'objet de travaux antérieurs [(1), (2)]. Cependant, ces spectres ont une faible résolution et la région des très basses fréquences n'a pas été explorée. De plus, à notre connaissance, aucune étude n'a été faite sur ce composé en diffusion Raman.

Tableau I

O_h		C_{4v}		C_{2v}
$4\ F_{1u}\ (T_x, T_y, T_z)$	↗	$4\ A_1\ (T_z)$	→	$4\ B_2\ (T_y)$
	↘	$4\ E\ (T_x, T_y)$	↗	$4\ A_1\ (T_z)$
			↘	$4\ B_1\ (T_x)$
$1\ F_{2u}$	↗	B_1	→	A_2
	↘	E	↗	A_1
			↘	B_1

Structure et dénombrement. — Le métaniobate de potassium présente un polymorphisme et ses différentes phases sont isomorphes à celles du titanate de baryum (3). La forme cubique de groupe d'espace O_h^1 est stable au-dessus de 410°C. Pour des températures plus basses, $KNbO_3$ est quadratique de groupe d'espace C_{4v}^1 et devient orthorhombique de groupe d'espace C_{2v}^{14} vers 210°C. Signalons qu'au-dessous de — 40°C, le composé devient rhomboédrique (4). Lors de la transition de phase quadratique-orthorhombique, il y a changement de l'axe principal de rotation; l'axe C_2'' du système cubique ou quadratique devient l'axe C_2 du système ortho-



Transformation des éléments de symétrie
dans le changement de phase quadratique → orthorhombique de $KNbO_3$.

rhombique. Le dénombrement des vibrations de la forme cubique, basé sur la méthode de Bhagavantam ([5]) montre que l'on a quatre mouvements de type F_{1u} (actifs en infrarouge) dont l'un est de mode acoustique et un mouvement de type F_{2u} (inactif en infrarouge et Raman). Lors de l'abaissement de la symétrie, il y a levée de dégénérescence, *voir* le tableau de corrélation (tableau I).

Ce dénombrement est confirmé par la méthode de Bhagavantam. Dans la maille de $KNbO_3$ orthorhombique, les paramètres a et c étant très voisins ($a = 5{,}697$ Å; $b = 3{,}971$ Å; $c = 5{,}720$ Å) nous pouvons considérer en première approximation que ce composé est de symétrie pseudo-quadratique. A température ambiante, le titanate de baryum est quadratique, les deux composés doivent donc avoir des spectres analogues.

Résultats expérimentaux. — Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés avec un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » 221 et un interféromètre « Coderg » Fourierspec 2000. Les échantillons étaient sous forme de poudre pastillée dans KBr ou fondue dans du polyéthylène. Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'un échantillon polycristallin avec un spectromètre Raman « Coderg » PH 1 doté d'une source

laser à argon ionisé (« Spectraphysics » 141) de puissance 200 mW et dont la raie excitatrice a une longueur d'onde de 4 880 Å.

En diffusion Raman, les spectres enregistrés pour $KNbO_3$ et $BaTiO_3$ sont tout à fait comparables; le spectre de ce dernier est d'ailleurs en bon accord avec les résultats de Perry et Hall ([6]) et Di Domenico et coll. ([7]). Selon Di Domenico et coll., certaines raies très fortes observées seraient dues aux raies Raman du second ordre, en particulier celles à 278 et 520 cm^{-1} dont les raies correspondantes dans le métaniobate de potassium sont respectivement à 278 et 601 cm^{-1}. Afin de vérifier ce point, nous avons effectué un certain nombre de traitements thermiques dans le but de connaître l'effet des changements de phase sur les spectres Raman. Nous avons chauffé $KNbO_3$ à 900°C, puis nous avons effectué une trempe à la température de l'azote liquide; quoique nous n'ayons pas pu obtenir la phase cubique pure comme l'ont montré les diagrammes de diffraction des rayons X, nous avons cependant observé sur le spectre Raman de cette phase une très grande diminution (environ 98 %) de l'intensité de toutes les raies; ceci tendrait à prouver que le spectre Raman observé pour la phase orthorhombique est essentiellement constitué de raies du premier ordre, puisque pour la phase cubique, théoriquement, nous ne devons observer aucune raie Raman du premier ordre.

TABLEAU II

	Spectre Raman de $BaTiO_3$ d'après ([6]) (cm^{-1})	Spectre Raman de $BaTiO_3$ d'après nos résultats (cm^{-1})	Spectres de $KNbO_3$ (cm^{-1})	
			Infrarouge	Raman
ν_1 (LO) ν_1 (TO)	722 518	723 513 473	650	837 601 536
ν_2 (LO, TO)	307	307	330	296
ν_4 (LO)	271	250	310	278 250
ν_3 (TO)	195	177 144 122	180 158 142 118 101 85	192 150 120

En nous basant sur le tableau de corrélation, les trois fréquences de mode F_{1u} de la forme cubique actives en infrarouge doivent éclater suivant trois fréquences de mode A_1 et trois de mode E, toutes actives en infrarouge et en Raman dans la forme orthorhombique pseudo-quadratique. La fréquence F_{2u} éclate suivant une fréquence de mode B_1 active en Raman

et une fréquence de type E active en infrarouge et en Raman. Sur les spectres infrarouge et Raman, nous observons des bandes réparties dans trois régions : la région de 600 cm^{-1}, la région de 300 cm^{-1} et la région des très basses fréquences. Par analogie avec les résultats de Perry et Hall (6) pour le titanate de baryum, nous pouvons attribuer les bandes observées selon le tableau II.

Le groupe de raies 536-837 cm^{-1} s'observe pour d'autres composés de type pérovskite ($NaNbO_3$ de symétrie D_{2h}^{11} et $AgNbO_3$ qui lui est isomorphe) et également pour $LiNbO_3$ [(8), (9), (10)] et Nb_2O_5, où les octaèdres NbO_6 ne sont pas assemblés de la même façon que dans les pérovskites; ces raies associées à la bande d'absorption observée en infrarouge à 650 cm^{-1} peuvent être considérées comme des vibrations caractéristiques des groupements NbO_6 octaédriques. De même, le groupe de raies observé vers 270 cm^{-1} en Raman et vers 310 cm^{-1} en infrarouge se retrouvent pour ces différents composés; mais dans cette région de basses fréquences, on ne peut plus dire qu'une raie ou un groupe de raies soit dû à un mode particulier de vibration : les vibrations du réseau se situent aussi en basses fréquences et il existe des effets de couplage : ceci est particulièrement net sur le spectre Raman du niobate de sodium de type pérovskite orthorhombique déformée où nous avons observé de très nombreuses raies en basses fréquences.

Nous étudions actuellement les vibrations en basses fréquences et nous essayons de les relier grâce à la symétrie cristalline aux différents types d'arrangement des octaèdres NbO_6 entre eux.

(*) Séance du 11 septembre 1972.

(1) J. T. LAST, *Phys. Rev.*, 105, (6), 1957, p. 1740.

(2) C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF et T. DUPUIS, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 268.

(3) L. KATZ et H. D. MEGAW, *Acta Cryst.*, 22, 1957, p. 639.

(4) G. SHIRANE, H. DANNER, A. PAVLOVIC et R. PEPINSKI, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 672.

(5) S. BHAGAVANTAM et T. VENKATARYUDU, *Proc. Indian Acad. Sc.*, A 9, 1939, p. 224.

(6) C. H. PERRY et D. B. HALL, *Phys. Rev. Lett.*, 15, 1965, p. 700.

(7) M. DI DOMENICO Jr, S. H. WEMPLE, S. P. S. PORTO et R. P. BAUMAN, *Phys. Rev.*, 174, (2), 1968, p. 522.

(8) R. F. SCHAUFELE et M. J. WEBER, *Phys. Rev.*, 152, (2), 1966, p. 705.

(9) A. S. BARKER Jr et R. LOUDON, *Phys. Rev.*, 158, (2), 1967, p. 433.

(10) W. D. JOHNSTON Jr et I. P. KAMINOW, *Phys. Rev.*, 168, (3), 1968, p. 1045.

Institut de Chimie,
École Centrale
des Arts et Manufactures,
92290 *Châtenay-Malabry,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroxylation de la* N, N-*diméthyltryptamine en psilocine, étude de certains des facteurs qui gouvernent l'orientation.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **François Ricalens**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

On a étudié l'effet des concentrations en eau oxygénée ou EDTA, du pH et de la nature du métal sur les rendements et les proportions des quatre isomères. Le rendement total a varié de 3,3 à 70 % et la proportion d'isomère-4 (psilocine) de 2 à 85 %.

Dans le cadre d'études relatives aux effets d'orientation, exercés par des fonctions présentes dans le substrat, sur l'hydroxylation aromatique radicalaire [1], nous avons approfondi l'étude déjà amorcée [2] sur l'hydroxylation de la N, N-diméthyltryptamine (DMT) par l'eau oxygénée en présence de sels ferreux, d'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) et d'acide ascorbique [méthode de Fenton-Cier [3]]. L'hydroxy-4 diméthyltryptamine avait été dosée et isolée mais avec un faible rendement (3,3 %).

Les rendements en produits hydroxylés ont été considérablement augmentés : 14 % par rapport au produit de départ (conversion), et 19 % par rapport au produit consommé (rendement) tout d'abord en travaillant sous azote. Les quantités plus abondantes ainsi obtenues ont permis de mettre en évidence la présence des quatre hydroxy-N, N-diméthyltryptamines isomères en -4, -5, -6 et -7 où l'isomère-4 (psilocine) prédomine largement (60-55 %). Si ensuite on modifie le réactif de Fenton-Cier [[2], [3]] à pH 7,2 en divisant par deux la quantité d'eau oxygénée (modification A), les autres quantités étant conservées, on observe une augmentation (de 14 à 20 %) de la conversion et surtout une augmentation de 19 à 60 % du rendement en hydroxydiméthyltryptamines; la proportion d'isomère-4 dans ce mélange diminue un peu mais reste prédominante.

L'augmentation de la quantité d'EDTA de 100 (modification B) ou 200 % conduit à un résultat quasi identique. Dans ces deux modifications les mélanges réactionnels sont beaucoup plus propres. On sait que l'EDTA lui-même est oxydable dans ces conditions [7]. Il apparaît que les résultats sont très fortement améliorés si l'on compense cet effet, soit par addition d'EDTA soit, de préférence, par emploi d'une quantité moindre d'eau oxygénée. L'hydroxy-4 diméthyltryptamine est facilement dosée dans le mélange car ses propriétés d'adsorption en chromatographie sont nettement différentes de celles des isomères 5, 6 et 7. Ceci est très probablement dû à la possibilité d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

Les trois autres isomères, formés en plus faibles quantités ont pu être dosés par CPV directement ou après silylation [8]. Les isomères 5 et 6 sont souvent comptés ensemble.

TABLEAU

Hydroxylation de la N, N-diméthyltryptamine par l'eau oxygénée

<table>
<tr><th rowspan="2">pH</th><th rowspan="2">Méthode</th><th rowspan="2">TC (*) (%)</th><th rowspan="2">R (**) (%)</th><th colspan="4">Proportions des isomères</th></tr>
<tr><th>4</th><th>5</th><th>6</th><th>7</th></tr>
<tr><td>7,2</td><td>Fenton Cier</td><td>14</td><td>19</td><td>55</td><td colspan="2">33</td><td>11</td></tr>
<tr><td>7,2</td><td>Modification A</td><td>20</td><td>60</td><td>42</td><td colspan="2">49</td><td>9</td></tr>
<tr><td>7,2</td><td>» B</td><td>14</td><td>70</td><td>43</td><td colspan="2">47</td><td>10</td></tr>
<tr><td>4,5</td><td>Fenton-Cier</td><td>15</td><td>40</td><td>42</td><td colspan="2">48</td><td>10</td></tr>
<tr><td>4,5</td><td>Modification A</td><td>5</td><td>33</td><td>43</td><td colspan="2">45</td><td>12</td></tr>
<tr><td>3,2</td><td>Fenton-Cier</td><td>7</td><td>43</td><td>30</td><td>25</td><td>26</td><td>22</td></tr>
<tr><td>3,2</td><td>Modification A</td><td>7</td><td>27</td><td>32</td><td colspan="2">46</td><td>22</td></tr>
<tr><td>2,7</td><td>Fenton-Cier</td><td>4</td><td>40</td><td>10</td><td colspan="3">90</td></tr>
<tr><td>2,7</td><td>Modification A</td><td>4</td><td>27</td><td>12</td><td colspan="3">88</td></tr>
<tr><td>2,2</td><td>Fenton-Cier</td><td>7</td><td>47</td><td>≤2</td><td>48</td><td>≤2</td><td>48</td></tr>
<tr><td>8,8</td><td>Fenton-Cier</td><td>14</td><td>28</td><td>32</td><td colspan="3">68</td></tr>
<tr><td>7</td><td>Fenton (CuCl)</td><td>2,7</td><td>28</td><td>76</td><td colspan="2">16</td><td>8</td></tr>
<tr><td>7</td><td>Fenton ($CuSO_4$ + acide ascorbique)</td><td>2,6</td><td>13</td><td>55</td><td>14</td><td>21</td><td>10</td></tr>
<tr><td>9</td><td>Id</td><td>1,8</td><td>9</td><td>85</td><td colspan="3">Traces</td></tr>
<tr><td>7</td><td>Udenfriend (5 mn, Fe)</td><td>12</td><td>27</td><td>41</td><td>35</td><td>26</td><td>8</td></tr>
<tr><td>7</td><td>Udenfriend (5 mn, Cu)</td><td>3,8</td><td>15</td><td>70</td><td colspan="3">30</td></tr>
</table>

(*) Taux de conversion.
(**) Rendement.

Avec le réactif de Fenton, lorsque le pH a été abaissé on a observé une diminution progressive du taux de conversion accompagnée d'une diminution quasi totale des proportions des isomères -4 et -6 dans le mélange. A pH élevé (8,8) on a observé une légère diminution de la proportion de l'isomère -4. La variation de la concentration en DMT étudiée à pH 2,7, 4,5 et 7,2 n'a eu aucun effet.

Si l'on remplace dans le réactif de Fenton-Cier le sulfate ferreux par le chlorure cuivreux solubilisé par des ions chlorures (4 *a*) ou le sulfate cuivrique réduit par l'acide ascorbique (4 *b*), on constate que le taux de conversion et les rendements s'abaissent mais la proportion de l'isomère-4 devient plus importante; à pH 9 cet isomère est pratiquement unique.

On a également étudié l'hydroxylation par la méthode d'Udenfriend [(5), (6)] : oxygène moléculaire en présence d'ions ferreux, d'acide ascorbique et d'EDTA. Les résultats (*voir* tableau) sont très voisins de ceux qu'avait donnés la méthode de Fenton-Cier (modification A). Si l'on utilise le chlorure cuivreux au lieu de sulfate ferreux, on obtient des résultats analogues à ceux qu'avait donnés le réactif de Fenton-Cier modifié au cuivre. On

remarque en particulier que le cuivre fournit une plus forte proportion d'hydroxy-4 que le fer.

On voit que certains facteurs ont une influence considérable aussi bien sur le rendement en diméthyltryptamines hydroxylées qui varie de 3,3 à 70 % que sur l'orientation de la réaction : la proportion d'isomère-4 dans le mélange des quatre isomères variant de 2 à 85 %.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

(1) M. JULIA, P. E. BOST et F. RICALENS, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 577.

(2) M. JULIA et F. RICALENS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 51; F. RICALENS, *Thèse*, Paris, AO 5434, avril 1971.

(3) A. CIER et C. NOFRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1523.

(4) (*a*) R. O. C. NORMAN et G. K. RADDA, *Proc. Chem. Soc.*, 1962, p. 138; (*b*) J. E. VORHABEN et R. H. STEELE, *Biochemistry*, 6 (5), 1967, p. 1404.

(5) S. UDENFRIEND, C. T. CLARK, J. AXELROD et B. B. BRODIE, *J. Biol. Chem.*, 208, 1954, p. 731.

(6) B. B. BRODIE, J. AXELROD, P. A. SHORE et S. UDENFRIEND, *J. Biol. Chem.*, 208, 1954, p. 741.

(7) C. NOFRE, A. CIER, C. MICHOU-SAUCET et J. PARNET, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 811.

(8) B. HALMSTED, W. J. A. VAN DEN HEUVEL, W. L. GARDINER et E. C. HORNING, *Anal. Biochem.*, 8, 1964, p. 151.

Institut Pasteur,
Service de Chimie thérapeutique
et
Laboratoire de Chimie,
École Normale Supérieure,
associé au C. N. R. S. n° 32,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effets positifs de sels sur la vitesse et le rendement de la synthèse des ylures de sulfonium stables.* Note (*) de Mme **Helena Strzelecka**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La condensation dans l'anhydride acétique du diméthylsulfoxyde avec les composés contenant un méthylène actif est accélérée en présence des perchlorates alcalins. Les rendements en ylures résultant de cette réaction sont augmentés.

Dans une Note précédente un effet favorable des sels alcalins sur la condensation des γ-pyrones avec des méthylènepyrannes dans l'anhydride acétique a été décrit ([1]). Un effet analogue a été constaté lors de la réaction des méthylènepyrannes avec la *p*-nitrosodiméthylaniline dans le même solvant ([2]). Toutes ces condensations comportent le même type d'intermédiaires électrophiles qui s'additionnent sur l'entité nucléophile, le méthylènepyranne. Il s'ensuit que le stade important de la réaction est la transformation d'un nucléophile en électrophile par acylation ([3]) :

$$A{=}O + (CH_3CO)_2O \rightleftharpoons A^{\oplus}{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O^{\ominus}$$

A= [2,6-disubstituted pyran ring with R groups] ; N–C₆H₄–N<

Nous avons montré que l'effet favorable des sels est dû au déplacement de l'équilibre d'acylation vers la droite du schéma. Nous avons attribué ce phénomène à la transformation d'ion acétate libre en acétate associé au cation alcalin [([1]), ([4])].

$$CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}O^- + M^+X^- \rightleftharpoons CH_3{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OM + X^-$$

Il était donc raisonnable de penser qu'il s'agissait d'un phénomène général qui pourrait être mis à profit dans d'autres synthèses comportant un acte d'acylation au cours d'un stade intermédiaire ([5]). Afin de vérifier

cette hypothèse nous avons choisi une réaction connue, à savoir la synthèse des ylures de sulfonium stables par la condensation du diméthylsulfoxyde sur des composés contenant un méthylène actif [(6), (7)] :

$$\underset{\mathbf{1}}{YY'CH_2} + \overset{\delta^-}{O}=\overset{\delta^+}{S}(CH_3)_2 \xrightarrow{Ac_2O} \underset{\mathbf{2}}{YY'\bar{C}-\overset{+}{S}(CH_3)_2} + 2\,AcOH$$

L'étude d'effet de sels sur cette réaction nous a paru particulièrement intéressante. En effet, elle comporte comme stade intermédiaire une acylation du DMSO et le composé **3** qui en résulte peut évoluer suivant deux voies compétitives (*voir* schéma) :

a. conduisant aux ylures;

b. conduisant aux dérivés des thiols (réaction de Pummerer) (8).

$$(CH_3)_2\overset{\delta^+}{S}=\overset{\delta^-}{O} + (CH_3CO)_2O \rightleftharpoons \underset{\mathbf{3}}{(CH_3)_2\overset{+}{S}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3} + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\ominus}$$

$$\mathbf{1} + CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- \longrightarrow YY'\bar{C}H + CH_3CO_2H$$

$$(a)\quad (CH_3)_2\overset{+}{S}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + YY'\bar{C}H \longrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{S}-CHYY' + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^{\ominus} \longrightarrow \mathbf{2} + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$$

$$(b)\quad \mathbf{3} + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^- \longrightarrow CH_3(\bar{C}H_2)\overset{+}{S}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow[\text{Stades}]{\text{Plusieurs}} CH_3-S-CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

Pour cette étude, nous avons choisi trois composés **1** : **1** *a* : benzoylacétone; **1** *b* : acétylacétone; **1** *c* : acétylacétate d'éthyle.

Nous avons comparé nos résultats, obtenus en présence des perchlorates de lithium et de sodium (9), à ceux obtenus en absence de sels. Dans toutes les expériences le rapport molaire DMSO/Ac_2O est 1 : 2,5. Les résultats consignés dans le tableau montrent que l'addition des perchlorates alcalins provoque, d'une part une amélioration des rendements en ylures **2** par rapport à ceux obtenus en absence de sel, et d'autre part une accélération de la réaction.

Ce double effet de sel ne peut pas être attribué uniquement au déplacement de l'équilibre d'acylation vers **3**, mais il implique obligatoirement un changement des vitesses relatives des deux réactions concurrentes : le rapport V_a/V_b augmente.

TABLEAU

1	Sel rapport molaire sel/DMSO	Temps de réaction (*) (h)	**2** Rdt (**) (%)
	–	20	40 (***)
	$LiClO_4$ 1 : 1	20	60
	–	0,5	0
1 *a*............	$LiClO_4$ 1 : 1	0,5	64
	$LiClO_4$ 1 : 1,5	0,5	50
	$NaClO_4$ 1 : 1	0,5	50
	–	20	13 (***)
	–	0,5	0
1 *b*............	$LiClO_4$ 1 : 1	0,5	29
	$NaClO_4$ 1 : 1	0,5	25
	–	20	7 (***)
	$LiClO_4$ 1 : 1	20	48
	$LiClO_4$ 1 : 1	1,5	46
1 *c*............	–	0,5	0
	$LiClO_4$ 1 : 1	0,5	40
	$NaClO_4$ 1 : 1	0,5	40

(*) Durée de chauffage au bain-marie (90-100°).

(**) En produits purs isolés; constantes physiques en accord avec [7].

(***) Conditions décrites dans [7].

Il est probable que la présence des sels accélère non seulement le stade de l'acylation [10], mais aussi celui de la substitution dont le siège est le sulfonium **3**. Il est connu en effet que les sels alcalins et notamment les perchlorates peuvent, dans un milieu peu dissociant, jouer le rôle d'acides de Lewis [11], on peut penser en outre que l'intervention de sels en tant qu'acides de Lewis pourrait également accélérer la transformation de **1** en anion énolate [12]. Nous nous proposons de préciser ces différents points.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

[1] H. Khedija, M. Simalty, H. Strzelecka et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1370.

[2] M. Simalty, H. Strzelecka et H. Khedija, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3603.

[3] M. Simalty, J. Carretto et S. Sib, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3926.

([4]) S. TAMAGAKI, K. OGINO, S. KOZUKA et S. OAE, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 4675.
([5]) B. TCHOUBAR, *Effets de sels*, Conférence aux *Journées d'étude sur la cinétique appliquée aux mécanismes réactionnels*, Thiais, 9 mai 1972.
([6]) R. GOMPER et H. EUCHNER, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 527.
([7]) H. NOZAKI, D. TUNEMOTO, Z. MORITA, K. NAKAMURA, K. WATANABE, M. TAKAKU et K. KONDÔ, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 4279.
([8]) C. R. JOHNSON et W. G. PHILLIPS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 682.
([9]) Notons que contrairement à la réaction décrite dans ([1]), la formation des ylures n'est pas favorisée par LiBr, mais seulement par les perchlorates.
([10]) A. R. FERSHT et W. P. JENCKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5432.
([11]) B. RICKBORN et R. M. SERKIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4193.
([12]) A. ESCHENMOSER, *Quart. Rev.*, 24, 1970, p. 384.

Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2, *rue Henri-Dunant,*
94320 *Thiais,*
Val-de-Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydations par le carbonate d'argent sur célite : dégradation du D-galactose en D-lyxose.* Note (*) de M. **Marcel Fetizon** et Mme **Nicole Moreau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Selon les conditions opératoires, le galactose est oxydé par le carbonate d'argent sur célite soit en galactonolactone, soit en un mélange de galactonolactone et de formiates de lyxose. Le lyxose peut être obtenu avec un rendement de 36 %.

L'oxydation d'un alcool primaire par le carbonate d'argent déposé sur célite, conduite dans un solvant peu polaire (heptane, cyclohexane, benzène), permet en général d'obtenir les aldéhydes correspondants avec un bon rendement [1]. Cependant, le butanediol-1.4, le pentanediol-1.5, l'hexanediol-1.6, dans les mêmes conditions, fournissent uniquement des lactones [2].

L'une des étapes importantes de ce type d'oxydation est l'adsorption du substrat hydroxylé sur le solide [3]. Il est donc possible *a priori* de conserver un degré d'adsorption convenable, même dans un solvant très polaire comme l'eau, le méthanol ou le diméthylformamide si le polyol comporte un nombre suffisant de groupes OH. Les sucres constituent une série idéale pour l'étude de cette réaction.

CH_2OH ; O ; OH ; H ; H,OH ; OH ; H ; H ; H ; OH

1

H ; O ; =O ; OH ; H ; HCOH ; H ; OH ; $HOCH_2$

2

H ; H ; O ; H ; H ; OH ; OH ; HO ; OH ; H ; H

3

L'oxydation du glucose et du mannose s'est révélée assez complexe. Au contraire, celle du galactose **1**, qui donne essentiellement deux produits, a pu être étudiée sans difficultés. Les résultats dépendent des conditions opératoires :

a. dans l'eau, à 80°, on obtient uniquement la D-galactonolactone **2**;

b. dans l'éthanol, à reflux, on peut mettre en évidence par chromatographie sur couche mince de silice (CCM), en dehors de la galactonolactone, deux autres produits, qui sont certainement des esters d'après le mode de développement utilisé (acide hydroxamique) [4]. L'hydrolyse alcaline du mélange permet de séparer un sel de sodium (insoluble dans

l'éthanol) d'un produit neutre, homogène en CCM Ce dernier a été identifié au D-lyxose **3**, par comparaison à un échantillon authentique.

Ainsi 2 g de galactose et 25 g de carbonate d'argent sur célite dans 50 cm^3 d'éthanol à 90°, portés à reflux pendant 2 h (jusqu'à disparition du galactose), puis filtrés, traités par un peu de résine « Dowex » 50 (pour éliminer les ions Ag^+) fournissent 1,9 g d'un sirop incolore. A ce dernier on ajoute de la soude aqueuse jusqu'à persistance de la coloration de la phénolphtaléine; par addition d'éthanol, le galactonate de sodium précipite (1,15 g, 50 %; F 185°C, déc.) [13]. Le filtrat est évaporé : on obtient un sirop qui cristallise partiellement à la longue. Il est homogène en CCM

$$\mathbf{4}\qquad\qquad\mathbf{5}$$

(600 mg, 36 %) 2.4-DNP, F 168-170° [litt. [5a], F 171-172°]. Par acétylation, on obtient deux acétates : l'un cristallisé, F 93-95°; $(\alpha)_D + 21°$, $CHCl_3$ [litt. [5a], F 93-94°]; $(\alpha)_D + 25°$, $CHCl_3$, est identique au tétracétate de l'α-D-lyxose.

Le second, huileux, $(\alpha)_D - 40°$, $CHCl_3$, obtenu en plus faible quantité, apparaît en spectrométrie de masse comme un mélange de tétraacétates de β-lyxopyrannose (*m/e* 318, pic moléculaire, *m/e* 259 et 170) et d'un lyxofurannose (*m/e* 245) [12].

Il est vraisemblable, comme l'a noté Morgenlie [6] dans des cas similaires, que la formation du lyxose est due à une fission compétitive de la liaison C_1-C_2 donnant intermédiairement les formiates **3** et **4**, aisément hydrolysés. De telles fissions ont été observées avec l'acide periodique [7] ou le tétracétate de plomb [[8], [9], [10]]. Le clivage de diols α est d'ordinaire très lent avec le carbonate d'argent dans les solvants non polaires [11].

Dans le méthanol ou le diméthylformamide, les résultats sont analogues. Il se forme cependant davantage de lactone.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

(1) M. Fetizon et M. Golfier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 900.
(2) M. Fetizon, M. Golfier et J.-M. Louis, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1118.
(3) P. Mourgues, *Thèse*, Orsay, 1972.
(4) M. Abdel Akher et F. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5859.
(5) (*a*) *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, 2e édition, Elsevier, Amsterdam, vol. I F, 1967, p. 230; (*b*) *Ibid.*, p. 277.
(6) S. Morgenlie, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1971, p. 2773.

(7) L. HOUGH, T. J. TAYLOR, G. H. S. THOMAS et B. M. WOODS, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1212.

(8) A. S. PERLIN et C. BRICE, *Canad. J. Chem.*, 34, 1956, p. 541.

(9) A. S. PERLIN, *Adv. Carbohydrate Chem.*, 14, 1959, p. 36.

(10) W. MACKIE et A. S. PERLIN, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 2645.

(11) J. BASTARD, *Thèse*, Orsay, 1971.

(12) H. BUDZIKIEWICZ, D. DJERASSI et D. H. WILLIAMS, *Structure elucidation of natural products by mass spectrometry*, Holden-Day, Inc. San Francisco, 1964, p. 216.

(13) Par traitement par de la résine « Dowex » 50 on obtient la galactonolactone identique à un échantillon authentique F 134-135° [litt. (5^b), F 135°].

Université de Paris-Sud,
Laboratoire de Stéréochimie,
Bât. 420,
91400 *Orsay,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de trithia-1.6.6 a S^{IV} pentalènes.* Note (*) de MM. **Hubert Davy** et **Jean Vialle**, présentée par M. Henri Normant.

La dithiole-1.2 thione-3 donne, avec le propiolate de méthyle ou l'acide propiolique, des produits de cycloaddition dipolaire-1.3. Ceux-ci, chauffés en présence de thioacétamide à 220° dans le naphtalène, donnent les deux carboxyméthyl-2 et -3 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalènes ou le trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène non substitué correspondants.

Le trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène (I) est l'hétérocycle de base d'une famille de composés organiques qui a donné lieu depuis quelques années à de nombreux travaux. On trouve, dans la littérature, plusieurs méthodes permettant de les préparer [1]. Nous avons, pour notre part, montré, en collaboration avec M. Demuynck, D. Paquer et A. Rouessac, qu'il était possible d'obtenir certains d'entre eux par condensation d'une aryl-5 dithiole-1.2 thione-3 avec un composé acétylénique suivie d'un traitement par le pentasulfure de phosphore [2]. Depuis la publication de ces résultats, nous avons trouvé que, dans la seconde étape de ce procédé, il était avantageux de remplacer le pentasulfure de phosphore par du thioacétamide. En utilisant comme produits de départ la dithiole-1.2 thione-3 (II) et le propiolate de méthyle (III) ou l'acide propiolique (IV) on obtient ainsi les deux trithiapentalènes carboxylates de méthyle isomères (VI *a*) et (VI *b*) ou le trithiapentalène (I).

(II) —[$H-C\equiv C-COOCH_3$ (III)]→ (V)

—[$CH_3-CS-NH_2$]→ (VI a) + (VI b)

La dithiole-1.2 thione-3 (II) est obtenue facilement par réaction à 500°, du propène sur le soufre [3]. Par réaction avec le propiolate de méthyle dans le chloroforme à reflux pendant 15 mn elle conduit avec un rendement de 60 % à un mélange fondant à 153°, des deux (*thioxo*-2 *éthylidène*)-2

dithiole-1.3 *carboxylates de méthyle*-4 *cis* et *trans* (V). Celui-ci est chauffé dans le naphtalène à reflux en présence de thioacétamide pendant 5 mn. Après élimination du naphtalène par distillation sous 13 mm, le résidu est chromatographié sur une colonne de gel de silice « Merck » (0,05-0,2 mm). Par élution au tétrachlorure de carbone on isole successivement les deux trithiapentalènes carboxylates de méthyle (VI *a*) et (VI *b*).

TRITHIA-1.6.6 *a* S^{IV} PENTALÈNE CARBOXYLATE DE MÉTHYLE-3 (VI *a*) : Cristaux vermillon; F 71° (éther de pétrole); Rdt 25 %.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) : CH_3, $3{,}95.10^{-6}$ (*s*); H en 4 : $9{,}20.10^{-6}$ et H en 5 : $9{,}36.10^{-6}$ (système AB, J = 6 Hz); H en 2 : $10{,}25.10^{-6}$ (*s*).

TRITHIA-1.6.6 *a* S^{IV} PENTALÈNE CARBOXYLATE DE MÉTHYLE-2 (VI *b*) : Cristaux rouge carmin; F 129° (méthanol); Rdt 20 %.

Spectre de RMN ($CDCl_3$) : CH_3, $3{,}95.10^{-6}$; H en 3 : $8{,}61.10^{-6}$ (*s*) ; H en 4 $8{,}10.10^{-6}$ [(*d*), J = 6 Hz]; H en 5 : $9{,}32.10^{-6}$ [(*d*), J = 6 Hz].

Par transestérification on prépare le trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène carboxylate d'éthyle-2 (F 96°) identique au produit décrit par D. H. Reid et coll. (4).

On fait réagir de même la dithiole-1.2 thione-3 (II) avec l'acide propiolique (IV) dans le chloroforme. On obtient un solide vert sombre, se décomposant à partir de 200° et qui n'a pu être purifié pour analyse en raison de son insolubilité. Par analogie avec les réactions précédentes, il s'agit très certainement d'un mélange des acides (*thioxo*-2 *éthylidène*)-2 *dithiole*-1.3, *carboxyliques*-4 *cis* et *trans* (VII). Le produit brut, mélangé à un poids égal de thioacétamide est ajouté à du napthalène bouillant.

$H-C\equiv C-COOH$ (IV); (II) → (VII) COOH

$CH_3-CS-NH_2$ → (I)

Après 5 mn de reflux, on élimine le naphtalène par distillation. Par chromatographie du résidu sur alumine dans le tétrachlorure on obtient le trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène (I).

TRITHIA-1.6.6 *a* S^{IV} PENTALÈNE (I) : Cristaux rouge vermillon; F 112° (méthanol); Rdt 45 % par rapport à la dithiolethione (II).

Les caractéristiques d'un échantillon ainsi obtenu, sont identiques à celles que l'on peut trouver dans la littérature : spectre de RMN [4], spectre de masse [5].

La méthode que nous venons d'exposer permet de préparer facilement le trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène. Elle est plus simple et plus rapide que celles qui sont déjà décrites dans la littérature [[4], [6], [7], [8]].

(*) Séance du 31 juillet 1972.

[1] *Voir* à ce sujet l'article d'ensemble de N. Lozac'h dans *Advances in heterocyclic chemistry*, 13, 1971, Academic Press Inc., New-York.

[2] H. Davy, M. Demuynck, D. Paquer, A. Rouessac et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1150.

[3] Shell International Research, Brevet Néerlandais n° 6.604.093 (30 septembre 1966), *Chem. Abstr.*, 66, 1967, p. 37909s.

[4] J. G. Dingwall, S. Mac Kenzie et D. H. Reid, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 2543.

[5] C. T. Pedersen, N. L. Huaman et J. Møller, *Acta. Chem. Scand.*, 26, 1972, p. 565.

[6] G. Traverso, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1224.

[7] M. Sanesi et G. Traverso, *Ann. Chim.* (Italie), 53, 1963, p. 548.

[8] J. G. Dingwall, D. H. Reid et J. D. Symon, *J. Chem. Soc.* (C), 1970, p. 2412.

Département de Chimie,
Université de Caen,
Esplanade de la Paix,
14000 *Caen,*
Calvados.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques nucléophiles sur les phosphonates* $(R'O)_2P(O)-C(C_6H_5)=C(CN)CO_2R$. Note (*) de MM. **Georges Morel**, **René Seux** et **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

Divers nucléophiles (ion hydroxyle, alcoolates, amines, carbanions) déplacent aisément le groupe phosphoryle des phosphonates

$$(R'O)_2P(O)-C(C_6H_5)=C(CN)CO_2R,$$

en donnant les esters cinnamiques β-substitués correspondants. Toutefois, dans certains cas [CN^-, $^-CBr(CN)_2$], nous isolons les phosphonates résultant de l'addition de ces nucléophiles.

La préparation des phosphonates (I) a été précédemment décrite ([1]) et il a été montré qu'un ester α-cyano β-méthoxycinnamique (II, $Y = OCH_3$) ([2]) pouvait être obtenu en les traitant par le méthylate de sodium. Nous avons généralisé cette substitution du groupe phosphoryle $(R'O)_2OP^-$ en utilisant divers autres nucléophiles Y^-.

$$\underset{\text{(I)}}{\Phi(R'O)_2PO\,C=C(CN)CO_2R} \qquad \underset{\text{(II)}}{\Phi(Y)C=C(CN)CO_2R}$$

Les réactions sont effectuées à température ambiante. Les esters (II) sont généralement obtenus avec de bons rendements. Leurs structures sont établies par spectroscopie infrarouge et par RMN.

La soude, en solution dans un mélange hydroalcoolique ou dans l'acétone aqueux, conduit aux énols (II, Y = OH) (Rdt 50 %), identiques aux produits obtenus par action d'un anion cyanacétate sur le chlorure de benzoyle ([3]) ou sur l'anhydride benzoïque ([4]). Nous n'avons pas décelé de forme cétonique. Les acides α-cyano, β-alcoxy-cinnamiques

$$\Phi(RO)C=C(CN)COOH$$

ne sont jamais isolés dans ces conditions, contrairement à ce que nous avions annoncé précédemment ([1]).

L'ammoniac et les amines (primaires et secondaires), en solution dans le benzène ou l'acétonitrile, conduisent quantitativement aux esters α-cyano β-amino-cinnamiques correspondants (II) (tableau). Ces composés, pour la plupart déjà connus, peuvent être également préparés par l'action d'une amine sur l'ester (II, $Y = OCH_3$) [([5]), ([8]), ([9])].

L'amidure de sodium, en suspension dans le tétrahydrofuranne, conduit à un mélange des deux énamino-esters (II, Y = NH_2 et Y = $NHCH_3$), lorsque R' = CH_3 (R = CH_3 ou C_2H_5) (Rdt 50 %). L'énamine N-alcoylée est largement prépondérante (environ 70 %). Un mécanisme possible pourrait être l'attaque de l'ion NH_2^- sur un méthoxy du groupe phosphoryle, des réactions comparables ayant déjà été observées entre certains phosphonates et de nombreux anions [6].

Le groupe phosphoryle de l'ester (I) restant serait plus vite déplacé par la méthylamine ainsi formée que par NH_2^-. L'énamine (II, Y = NH_2) n'est probablement pas un intermédiaire dans la formation de (II, Y = $NHCH_3$), car elle réagit trop lentement dans le THF, avec la méthylamine, même en excès.

$$(I) + NH_2^- \rightarrow \underset{(CH_3O)\,OPO}{\overset{\Phi}{}}\!\!>C=C<\!\!\underset{CO_2R}{\overset{CN}{}} + NH_2CH_3$$

Lorsque Y = OH, NH_2, $NHCH_3$ ou NHC_2H_5, un seul isomère (II) est obtenu, quel que soit l'isomère (I) de départ. L'examen des spectres infrarouge et RMN de ces composés montre que le groupe Y est chélaté avec le carbonyle du groupe ester (leur configuration est Z) [5]. Lorsque Y = N $(CH_3)_2$, les deux isomères Z et E sont obtenus en quantités égales.

Les dérivés sodés des esters cyanacétiques H_2C (CN) CO_2R'', en solution dans un alcool ou dans le THF, conduisent également à des produits de substitution (III) [et (IV) lorsque R ≠ R''] (Rdt 65 %). Afin de prouver cette structure, nous avons cyclisé l'ester amide (III, R = R'' = CH_3), F 173°C, en pyridinediol (V), F 265°C, par action du méthylate de sodium à la température ambiante.

(III) : Φ(CH(CO_2R'')($CONH_2$))C=C(CN)(CO_2R)

(IV) : Φ–C(=C(CN)(CO_2R''))–CH(CO_2R)($CONH_2$)

(V) : pyridine à substituants Φ, CN, CO_2CH_3, HO, OH

De la même façon, l'action de l'ammoniac et des amines sur les phosphonates (VI) [1] conduit aux α-cyano β-amino-cinnamonitriles, déjà connus dans la littérature [7].

Les substitutions observées résultent probablement d'une addition-élimination, le carbanion intermédiaire (VII) éliminant le groupe phosphoryle pour donner l'oléfine. Ce mécanisme est en accord avec la forma-

tion des cyclopropanes (VIII), lors de l'addition du carbanion $\overline{C}Br(CN)_2$ aux phosphonates (I) et (VI) (Rdt 80 %) (tableau).

(VI) : $\Phi(R'O)_2PO\text{—}C{=}C(CN)_2$

(VII) : $\Phi(R'O)_2PO\text{—}C(Y)\text{—}C^{\ominus}(X)(CN)$

(VIII) : $\Phi(R'O)_2PO\text{—}C\text{—}C(X)(CN)$, cycle fermé par $C(CN)_2$

D'autre part, avec l'ion cyanure, on isole uniquement les produits d'addition (IX) (Rdt 85 %) (tableau). Avec ces composés, l'attaque de OH^- s'effectue sur le phosphore et conduit aux succinonitriles (X).

(IX) : $\Phi(R'O)_2PO\text{—}C(CN)\text{—}C(CN)(X)H$

(X) : $\Phi H\text{—}C(CN)\text{—}C(CN)(X)H$

TABLEAU

Points de fusion des énamino-esters (II) et des phosphonates (VIII) et (IX)

(II)			(VIII, R' = CH_3)		(IX)		
Y	R	F (°C)	X	F (°C)	X	R'	F (°C)
NH_2	CH_3	182 (8)	CO_2CH_3	208	CO_2CH_3	CH_3	113
NH_2	C_2H_5	126		(deux isomères)	CO_2CH_3	C_2H_5	127
		[(8), (9), (10), (11)]	CN	244	CN	CH_3	163
$NHCH_3$	CH_3	160 (5)					
$NHCH_3$	C_2H_5	115 [(8), (11)]					
NHC_2H_5	CH_3	131 (8)					
$N(CH_3)_2$	CH_3	95					

Ces divers résultats montrent que l'attaque des nucléophiles sur les phosphonates vinyliques (I) et (VI) ne s'effectue pas sur le phosphore, mais sur le carbone en α, comme dans les acylphosphonates ([12]). Le groupe OR de l'ester ne participe pas à cette attaque, contrairement à ce que nous avions supposé ([1]). Par ailleurs, l'ion NH_2^- peut attaquer le carbone d'un des groupes alcoxy lié au phosphore ([6]).

(*) Séance du 31 juillet 1972.

([1]) R. SEUX et A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 842.

([2]) T. HAYASHI, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3253.

([3]) A. HALLER, *Comptes rendus*, 101, 1885, p. 1270 et 105, 1887, p. 169; L. BARTHE, *Comptes rendus*, 106, 1888, p. 1416.

([4]) I. HORI et H. MIDORIKAWA, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* (Tokyo), 56, 1962, p. 216.

([5]) T. HAYASHI, I. HORI, H. BABA et H. MIDORIKAWA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40, 1967, p. 2160.

(6) V. M. Clark et A. R. Tood, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2023 et 2030. R. F. Hudson et D. C. Harper, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1356.

(7) A. Dornow et E. Schleese, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 1830.

(8) C. Schmitt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 31, 1904, p. 325.

(9) A. Haller et G. Blanc, *Comptes rendus*, 130, 1900, p. 1591.

(10) G. W. Kenner, B. Lythgoe, A. R. Todd et A. Topham, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 388.

(11) H. Nakao, N. Soma et G. Sunagawa, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 13, 1965, p. 828.

(12) A. P. Pashukim, T. K. Gazizov et A. N. Pudovik, *Zhur. Obshchei Khim.*, 40, 1970, p. 28.

Groupe de Recherches
de Physicochimie structurale,
Université de Rennes,
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes,*
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'estérification des acides sulfoniques par les chlorosulfites d'alkyles.* Note (*) de MM. André Étienne, André Le Berre et Jacques Coquelin, présentée par M. Henri Normant.

Les acides sulfoniques sont facilement estérifiés par les chlorosulfites d'alkyles, ClS (=O) OR. Cette méthode convient particulièrement pour préparer les esters d'acides aliphatiques α et β-halogénés.

Tandis que, d'une manière générale, l'alcoolyse directe d'un acide sulfonique ne convient pas pour préparer les sulfonates d'alkyles, dont le pouvoir alkylant est trop élevé, le procédé usuel, à partir des chlorures de sulfonyle, s'applique mal à ceux de ces composés qui sont sensibles aux agents basiques utilisés dans cette méthode comme accepteurs d'acide chlorhydrique.

C'est pourquoi la recherche de nouveaux procédés a conduit l'un de nous à comparer l'efficacité de divers réactifs capables d'estérifier la fonction sulfonique, à savoir, les diazoalcanes, les orthoesters, les orthoborates et les chloroformiates d'alkyles. Ces derniers paraissaient convenir le mieux ([1]). Un autre type de réactif apparenté s'est révélé, depuis, au moins aussi intéressant. Il s'agit des chlorosulfites d'alkyles, composés qui se préparent également très simplement par alcoolyse ménagée du chlorure de thionyle ([2]).

Les chlorosulfites d'alkyles, en effet, réagissent rapidement sur les acides sulfoniques libres pour donner les sulfonates correspondants :

$$RSO_2OH + ClS(=O)OR' \rightarrow RSO_2OR' + SO_2 + HCl.$$

A notre connaissance, ces réactifs n'ont jamais été employés pour cet usage bien que la réaction analogue ait été décrite pour des acides carboxyliques tels que les acides formique et acétique estérifiés par divers chlorosulfites d'alkyles et de chloroalkyles ([3]). Notons cependant que l'action du chlorosulfite d'éthyle sur le *p*-toluènesulfonate d'argent fournit, avec un faible rendement, le *p*-toluènesulfonate d'éthyle ([4]), et, d'autre part, que la réaction du chlorosulfite de *n*-propyle sur l'hydrogénosulfate de *n*-propyle donnerait du sulfate di-*n*-propylique ([5]).

Les chlorosulfites d'alkyles sont des liquides généralement peu stables à la chaleur dont la facilité de décomposition varie selon la nature du groupe alkyle et la présence d'impuretés ou de catalyseurs ([2]). En ce qui concerne la réaction considérée, néanmoins, cette instabilité relative n'apparaît pas gênante. En effet, les essais préliminaires effectués avec l'acide méthanesulfonique et divers chlorosulfites d'alkyles, nous ont montré, d'une part, que la réaction s'effectue déjà dès la température ambiante, d'autre part, qu'il suffit de former le chlorosulfite extemporané-

ment par simple mélange des réactifs, ou mieux *in situ* en présence de l'acide sulfonique.

Soulignons que le chlorure de thionyle seul n'attaque pas l'acide méthanesulfonique à froid, ce qui exclut la formation intermédiaire, dans ces conditions, d'un chlorure d'acide, au contraire de ce qui est observé pour l'estérification d'acides carboxyliques par le mélange $SOCl_2$-ROH, réaction effectuée, il est vrai, dans le HMPT [6].

Ainsi, la réaction est réalisée le plus simplement de la façon suivante. On ajoute lentement l'alcool (1 à 1,5 mol) au mélange, refroidi dans un bain de glace, de l'acide sulfonique (1 mol) et du chlorure de thionyle (1 à 1,5 mol). Ce mélange est abandonné à la température ambiante pendant 1 h environ, puis chauffé progressivement jusqu'à cessation du dégagement de HCl et de SO_2 (1 à 2 h). Il est préférable de ne pas dépasser 50° avec le propénol-3, le propanol-2, le butanol-2 et le cyclohexanol, mais l'on peut aller jusqu'à 80-100° avec le méthanol, l'éthanol, le chloro-2 éthanol et le dichloro-1.3 propanol-2 (note 1). L'ester sulfonique est alors distillé directement, sous pression réduite, mais, dans le cas des esters secondaires et allyliques assez fragiles, le rendement est amélioré si l'on procède à un lavage rapide à l'eau de la liqueur réactionnelle, et si la rectification est faite en présence d'un peu de carbonate de calcium.

La méthode a été appliquée à des acides sulfoaliphatiques simples, méthane, éthane et *n*-butanesulfoniques, à un composé insaturé, l'acide éthènesulfonique, et à des composés halogénés, les acides chlorométhane, chloro-2 éthane et bromo-2 éthanesulfoniques (note 2). Dans les conditions précitées, les résultats sont bons, c'est-à-dire que la transformation de l'acide est pratiquement complète et le rendement en ester rectifié satisfaisant (80 à 90 %). Avec le cyclohexanol, le rendement est bas (25 % pour le méthanesulfonate, déjà difficile à distiller) tandis qu'avec l'alcool benzylique, le méthoxy-2 éthanol et l'acétoxy-2 éthanol, on n'isole qu'une faible partie du chlorure d'alkyle correspondant. Enfin, à partir d'alcools simples linéaires comme le *n*-propanol et le *n*-butanol, on obtient un mélange des esters isomères *n*- et *sec*-, ce qui peut éclairer le processus de la réaction, mais qui doit être précisé.

De toute manière, une étude plus approfondie des modalités opératoires est à entreprendre pour assurer l'intérêt et la généralité de cette méthode.

Parmi les esters préparés, certains sont nouveaux et l'on en donne, ci-après, les caractéristiques; celles des esters déjà connus sont conformes aux données de la littérature.

Chlorométhanesulfonates, $ClCH_2SO_3R'$:

— R' = méthyle ($C_2H_5ClO_3S$), Rdt 84 %, $É_1$ 76-78°, n_D^{21} 1,4485; δ [9] = 3,95 *s* (CH_3), 4,72 *s* ($ClCH_2$).

— R' = éthyle ($C_3H_7ClO_3S$), Rdt 90 %, $É_{1,5}$ 80-82°, n_D^{20} 1,4462; δ = 1,38 *t* (CH_3), 4,25 *q* (OCH_2), 4,68 *s* ($ClCH_2$).

— R' = chloro-2 éthyle ($C_3H_6Cl_2O_3S$), Rdt 88 %, $É_3$ 125-130°, n_D^{21} 1,4762; δ = 3,8 *m* ($ClCH_2$), 4,5 *m* (OCH_2), 4,75 *s* ($ClCH_2S$).

— R' = propényle-3 ($C_4H_7ClO_3S$), Rdt 79 %, $É_{1,5}$ 84-86°, n_D^{21} 1,4650; δ = 4,68 *s* ($ClCH_2$), 4,75 *d* (OCH_2), 5,15-6,20 *m* ($CH{=}CH_2$).

Chloro-2 éthanesulfonates, $ClCH_2CH_2SO_3R'$:

— R' = propyle-2 ($C_5H_{11}ClO_3S$), Rdt 88 %, $É_1$ 88-92°, n_D^{19} 1,4506; δ = 1,73 *d* (2 CH_3), 3,35-4,05 *m* ($ClCH_2CH_2$), 4,9 *sept* (OCH).

— R' = butyle-2 ($C_6H_{13}ClO_3S$), Rdt 40 %, $É_{1,5}$ 98-100°, n_D^{18} 1,4520; δ = 0,92 *t* (CH_3), 1,35 *d* (CH_3), 1,2-2, 0 *m* (CH_2), 3,50-4,15 *m* ($ClCH_2CH_2$), 4,63 *sex* (OCH).

— R' = propényle-2 ($C_5H_9ClO_3S$), Rdt 73 %, $É_{1,5}$ 100-104°, n_D^{19} 1,4640; δ = 3,35-4,05 *m* ($ClCH_2CH_2$), 4,68 *d* (OCH_2), 5,15-6,20 *m* ($CH{=}CH_2$).

— R' = chloro-2 éthyle ($C_4H_8Cl_2O_3S$), Rdt 94 %, $É_{1,5}$ 145°, n_D^{21} 1,5000; δ = 3,50-4,15 *m* ($ClCH_2CH_2$); 3,65-3,95 *m* ($ClCH_2$), 4,5 *m* (OCH_2).

— R' = dichloro-1.3 propyle-2 ($C_5H_9Cl_3O_3S$), Rdt 67 %, $É_{1,7}$ 145°, n_D^{21} 1,5000; δ = 3,85 *d* (2 $ClCH_2$), 3,50-4,15 *m* ($ClCH_2CH_2$), 4,95 *quint* (OCH).

Bromo-2 éthanesulfonates, $BrCH_2CH_2SO_3R'$:

— R' = méthyle ($C_3H_7BrO_3S$), Rdt 78 %, $É_3$ 108-110°, n_D^{22} 1,4860; δ = 3,62 *s* ($BrCH_2CH_2$), 3,85 *s* (CH_3).

— R' = éthyle ($C_4H_9BrO_3S$), Rdt 60 %, $É_{0,7}$ 94-96°, n_D^{23} 1,4772; δ = 1,37 *t* (CH_3), 3,66 *s* ($BrCH_2CH_2$), 4,30 *q* (OCH_2).

— R' = propyle-2 ($C_5H_{11}BrO_3S$), Rdt 73 %, $É_{0,5}$ 88-92°, n_D^{20} 1,4700; δ = 1,40 *d* (2 CH_3), 3,65 *s* ($BrCH_2CH_2$), 4,90 *sept* (OCH).

— R' = propényle-2 ($C_5H_9BrO_3S$), Rdt 63 %, $É_{1,5}$ 108-110°, n_D^{23} 1,4894; δ = 3,63 *s* ($BrCH_2CH_2$), 4,66 *d* (OCH_2), 5,15-6,20 *m* ($CH{=}CH_2$).

— R' = chloro-2 éthyle ($C_4H_8BrClO_3S$), Rdt 70 %, $É_2$ 136-138°; δ = 3,70 *s* ($BrCH_2CH_2$), 3,8 *m* ($ClCH_2$), 4,5 *m* (OCH_2).

Note 1. — Pour obtenir les esters du dichloro-1.3 propanol-2, on a utilisé le chlorosulfite préparé séparément par chauffage du chlorométhyloxiranne (épichlorhydrine) (1 mol) et du chlorure de thionyle (4 à 5 mol) :

$$ClCH_2\overline{CHCH_2O} \xrightarrow{+SOCl_2} (ClCH_2)_2CHOS(=O)Cl;$$

Rdt 70 %, $É_{25}$ 115-118°, n_D^{18} 1,519; litt. [24], $É_{22}$ 120°; δ = 3,9 *d* (2 CH_2Cl), 5,3 *quint* (OCH).

Ce procédé, à notre connaissance, n'est pas mentionné dans la littérature, mais on sait, d'une part, que l'action de $SOCl_2$ (1 mol) sur un oxiranne (2 mol), à froid, fournit un sulfite d'alcool β-halogéné [7], d'autre part, que les sulfites sont transformés, par un excès de $SOCl_2$, en chlorosulfites [2].

Note 2. — Les acides chlorométhanesulfonique et bromo-2 éthanesulfonique sont préparés, soit par alcoolyse des chlorures d'acides, selon une méthode connue ([8]), soit par déplacement de leurs sels de sodium, en solution aqueuse concentrée, au moyen d'acide chlorhydrique gazeux. Ils sont ensuite distillés sous pression réduite :

$ClCH_2SO_3H$: $\acute{E}_{3,5}$ 155°, n_D^{22} 1,4734; $\delta = 4,20$ *s* (CH_2), 11,10 *s* (OH).

$BrCH_2CH_2SO_3H$: F 42-44°, $\acute{E}_{1,5}$ 192-195°, n_D^{20} (surfondu) 1,5075; $\delta = 3,50\text{-}4,00$ massif symétrique (CH_2CH_2), 10,40 *s* (OH).

(*) Séance du 11 septembre 1972.

([1]) A. Étienne, J. Vermont et J. Vincent, Brevet français n° 1.534.046, 1967; A. Étienne et J. Vincent, Brevet français n° 1.574.195, 1968; A. Étienne, J. Vincent et G. Lonchambon, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 841.

([2]) (*a*) P. Carré et D. Libermann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1933, p. 1050; P. Carré, *Ibid.*, p. 1075; (*b*) P. Carré, *Ibid.*, 1936, p. 1064. [*Voir* aussi (sulfites) : H. F. Van Woerden, *Chem. Rev.*, 63 (6), 1960, p. 557; S. R. Sandler et W. Karo, *Organic functional group preparations*, II, chap. 3, Academic Press, New York, 1971.]

([3]) W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 99, 1939, p. 103; Y. A. Yakubovitch et Y. Zinovev, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 17, 1947, p. 2028-2047; *Chem. Abstr.*, 43, 1949, p. 1248.

([4]) A. Yamamoto et M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 (6), 1966, p. 1288-1292; *Chem. Abstr.*, 65, 1966, p. 13471 *c*.

([5]) R. Levaillant, *Ann. Chim.*, 6, 1936, p. 459 (note au bas de la page 557).

([6]) J. F. Normant et H. Deshayes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2854.

([7]) A. Pehukas, Brevet américain n° 2.576.138, 1951.

([8]) A. Étienne et J. Vermont, Brevet français n° 1.475.830, 1966.

([9]) Les spectres de RMN sont déterminés sur les liquides purs, avec le TMS comme référence interne, sur un « Varian A 60 ».

Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie industrielle, 292, rue Saint-Martin, 75003 Paris.

BIOCHIMIE. — *Un nouvel inhibiteur des phosphorylations oxydatives : l'acide* 6.6'-*dithionicotinique, agent révélant des* —SH *de réactivité différente selon l'origine des mitochondries (foie ou cœur).* Note (*) de Mme Nicole Sabadie-Pialoux, M. Samir Abou-Khalil et Mlle Danièle Gautheron, présentée par M. Jean Roche.

L'acide 6.6'-dithionicotinique (CPDS) s'est révélé non seulement un agent de dosage sélectif des thiols mitochondriaux mais aussi un inhibiteur des phosphorylations oxydatives agissant différemment selon les mitochondries de foie de Rat ou de cœur de Porc. Chez les premières, il fixe seulement 3,5 nmoles —SH/mg protéines affectant le transporteur de phosphate; avec le cœur, les —SH participant au mécanisme de couplage sont affectés et 16 nmoles —SH/mg protéines peuvent être bloqués.

Des précédents travaux nous ont conduits à proposer la formation d'une liaison thiol ester dans le mécanisme de couplage des phosphorylations oxydatives ([1]) puis à prouver la participation de groupements thiol dans ce mécanisme au niveau de mitochondries de cœur de Porc [([2]), ([3])]. Pour localiser les groupes thiol impliqués, une série d'agents ont été utilisés pour les bloquer de façon différentielle. Parmi eux l'acide 6.6'-dithionicotinique (CPDS) utilisé à ce jour pour bloquer des fonctions thiol, à la surface de cellules entières ([4]) s'est révélé à la fois un agent de dosage des thiol mitochondriaux et un inhibiteur des phosphorylations oxydatives, faisant apparaître des différences fondamentales entre les mitochondries de cœur ou de foie, au niveau de leurs membranes fonctionnelles.

Les mitochondries de cœur de Porc et de foie de Rat sont préparées comme précédemment [([5]), ([6])]. Les taux respiratoires à l'état 4 et à l'état 3 stimulé, définis selon Chance ([7]) sont mesurés par polarographie selon les méthodes déjà décrites : cœur ([1]), foie ([8]), en présence de glutamate 2.10^{-2}M. Le CPDS permet de doser les —SH libres, qui le scindent; une moitié du CPDS forme avec le —SH un disulfure et l'autre moitié est libérée de façon stœchiométrique, sous forme d'acide 6-mercaptonicotinique qui absorbe en ultraviolet à 344 nm, alors que le CPDS n'absorbe pas à cette longueur d'onde. Le milieu tampon utilisé pour le dosage est le même que celui des mesures de consommation d'oxygène [([1]), ([8])]; la concentration en CPDS est celle qui pour chaque type de mitochondries permet l'inhibition de l'état 3. Dans ces conditions, le CPDS ne provoque pas de gonflements on contractions mesurés à 520 nm.

Les résultats sont les suivants :

1. États respiratoires et couplage des mitochondries. — A. *Mitochondries de foie de Rat.* — La figure 1 A montre que le CPDS 4.10^{-4} M (1 mg protéine/ml) agit de façon différente sur la consommation d'oxygène s'il est ajouté avant ou après le phosphate 5.10^{-3} M.

Quand le CPDS (essais 1 et 2) est préincubé (quelle que soit la durée de préincubation) avec les mitochondries sans phosphate, l'état 4 de repos n'est pas affecté, mais l'addition ultérieure d'ADP 2.10^{-4} M et de phosphate 5.10^{-3} M ne provoque plus la stimulation respiratoire, et l'état 3 est supprimé. L'addition de 2.4-dinitrophénol 10^{-4} M rétablit la stimulation respiratoire.

Par contre, si le phosphate minéral est ajouté au milieu avant le CPDS (essais 3 et 4), ni l'état 4, ni l'état 3 respiratoires ne sont touchés, donc les phosphorylations oxydatives ne sont pas inhibées comme précédemment.

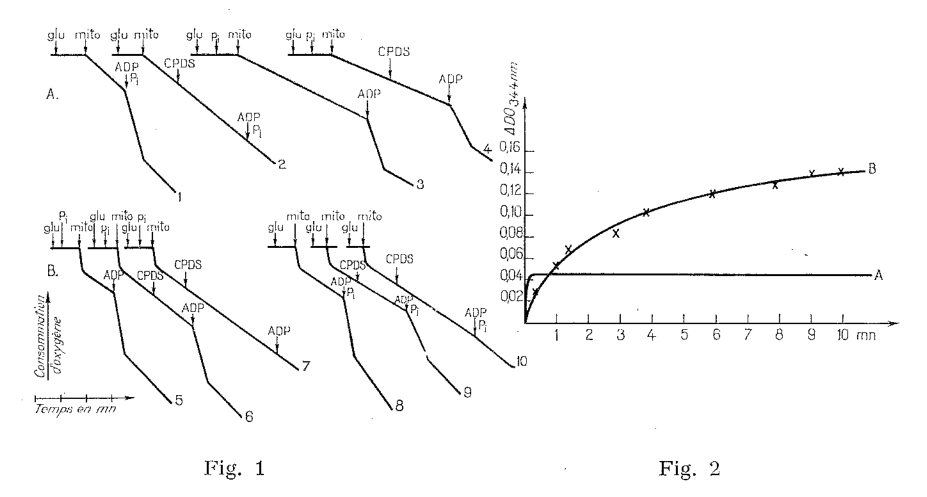


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Mesures oxypolarographiques de la consommation d'oxygène. Glu : addition de glutamate 2.10^{-2} M; Pi : addition de phosphate 5.10^{-3} M; mito : addition des mitochondries (2 mg protéines/2 ml); ADP : addition d'ADP 2.10^{-4} M; A : mitochondries de foie de Rat; CPDS : 4.10^{-4} M; B : mitochondries de cœur de Porc; CPDS : 6.10^{-4} M.

Fig. 2. — Cinétique de fixation des —SH par le CPDS dans les mitochondries de foie de Rat (A) et de cœur de Porc (B).

B. *Mitochondries de cœur de Porc.* — L'état 4 n'est pas non plus affecté par le CPDS (*fig.* 1 B) mais les effets relatifs à l'état 3 sont très différents de ceux des mitochondries de foie de Bat.

Le CPDS 4.10^{-4} M n'a pas d'effet.

Si le CPDS 6.10^{-4} M (1 mg protéine/ml) est préincubé pendant 2 mn avec les mitochondries en présence ou non de phosphate 5.10^{-3} M, l'état 3 n'est pratiquement pas affecté et l'ADP 2.10^{-4} M provoque une stimulation respiratoire normale suivie d'un retour à l'état 4.

En revanche si l'on augmente le temps d'incubation du CPDS 6.10^{-4} M (temps minimal : 3 mn 30 s) avec les mitochondries, l'inhibition de l'état 3 est totale que le phosphate 5.10^{-3} M soit ajouté avant ou après l'inhibiteur.

Ceci est en faveur d'une pénétration progressive du CPDS dans les mitochondries de cœur.

2. Évaluation des —SH libres des mitochondries par le CPDS. — A. *Mitochondries de foie de Rat.* — La figure 2 A montre que très peu de —SH réagissent immédiatement avec le CPDS; au bout de 10 mn 3,5 nmoles —SH/mg protéines (tableau) se trouvent en moyenne bloqués, alors que le parachloromercuribenzoate (*p*-CMB) en fixe 18 ([2]) et que l'acide 5.5'-dithiobis-2 nitrobenzoïque (DTNB) en détecte 60 dans les mêmes conditions.

Tableau

—SH *libres des mitochondries en fin d'incubation* (nmoles/mg *de protéines*)

Foie de Rat	3,5	(7)
Cœur de Porc	16	(9)

Entre parenthèses le nombre d'essais.
Les valeurs sont déterminées au bout de 10 mn à 344 nm.

B. *Mitochondries de cœur de Porc.* — La figure 2 B montre que le CPDS réagit progressivement avec des —SH de mitochondries de cœur; un palier de réaction est obtenu vers 9-10 mn. Le nombre total des —SH accessibles au CPDS (16 nmoles/mg protéines, tableau) reste très inférieur à celui évalué par le *p*-CMB (31 nmoles/mg protéines) et par le DTNB (40 nmoles/mg protéines) ([3]) mais en revanche est beaucoup plus élevé que celui des —SH de foie de Rat.

3. Effets du glutathion. — Le glutathion réduit, à la même concentration que le CPDS et ajouté avant, peut prévenir l'inhibition, mais il ne lève jamais l'inhibition.

Conclusions générales. — Puisque le CPDS réagit immédiatement avec très peu de —SH des mitochondries de foie de Rat et que les inhibitions qu'il provoque ne dépendent pas du temps d'incubation, on peut penser qu'il n'affecte que des —SH très superficiels de la membrane interne des mitochondries; puisque le CPDS n'inhibe la stimulation respiratoire par l'ADP que si les mitochondries n'ont pas été préincubées avec du phosphate, on peut conclure que le CPDS inhiberait l'entrée du phosphate en bloquant les —SH du transporteur spécifique [([9]), ([10])] et que l'inhibition de l'état 3 serait due à l'inhibition de l'entrée du phosphate. Enfin le peu de —SH dosés immédiatement sans évolution ultérieure, l'absence de gonflements et contractions indiquent que le CPDS ne pénètre pas loin dans les mitochondries de foie de Rat.

Avec les mitochondries de cœur de Porc, le CPDS pénètre beaucoup plus loin et affecte le mécanisme de couplage des phosphorylations oxydatives. En effet le phosphate préincubé avec les mitochondries avant l'addition du CPDS ne protège pas contre l'inhibition du couplage. Les —SH

affectés ici sont donc bien directement liés au mécanisme de couplage des phosphorylations oxydatives.

Enfin ces résultats soulignent les différences de constitution des membranes internes des mitochondries de foie de Rat et de cœur de Porc et les propriétés de perméabilité qui en découlent.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

(1) D. GAUTHERON, C. GODINOT et N. PIALOUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 49, 1967, p. 551,
(2) N. PIALOUX, C. GODINOT et D. GAUTHERON, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968. p. 1234.
(3) N. SABADIE-PIALOUX et D. GAUTHERON, *Biochim. Biophys. Acta*, 234, 1971, p. 9.
(4) D. R. GRASSETTI et J. F. MURRAY, *Biochem. Pharmacol.*, 19, 1970, p. 1836.
(5) F. L. CRANE, J. F. GLENN et D. E. GREEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 476,
(6) E. C. WEINBACH, *Anal. Biochem.*, 2, 1961, p. 335.
(7) B. CHANCE et G. R. WILLIAMS, *Advan. Enzymol.*, 17, 1956, p. 89.
(8) B. FOUCHER, A. GEYSSANT, D. GOLDSCHMIDT et Y. GAUDEMER, *European J. Biochem.*. 9, 1969, p. 63.
(9) D. D. TYLER, *Biochem. J.*, 107, 1968, p. 121.
(10) D. D. TYLER, *Biochem. J.*, 111, 1969, p. 665.

Laboratoire de Biochimie dynamique,
E. R. A. n° 266,
C. N. R. S.,
Université Claude Bernard
de Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne,*
Rhône.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption diélectrique des mélanges chloroforme-diméthyl-2.5 pyrazine et chloroforme-p-xylène.* Note (*) de MM. José Goulon et Jean-Louis Rivail, transmise par M. Georges Champetier.

L'objet de ce travail est l'étude en relaxation diélectrique des solutions de chloroforme dans deux solvants de même géométrie (*p*-xylène et diméthyl-2.5 pyrazine), dont l'un seulement est susceptible de donner de fortes interactions soluté-solvant. Les résultats sont discutés dans l'optique d'un mécanisme de relaxation diélectrique d'origine chimique.

Le phénomène de relaxation diélectrique a été souvent utilisé pour l'étude des associations moléculaires en phase liquide [(1), (2)]. Dans la plupart des cas, cependant, les mesures de permittivité diélectrique ont

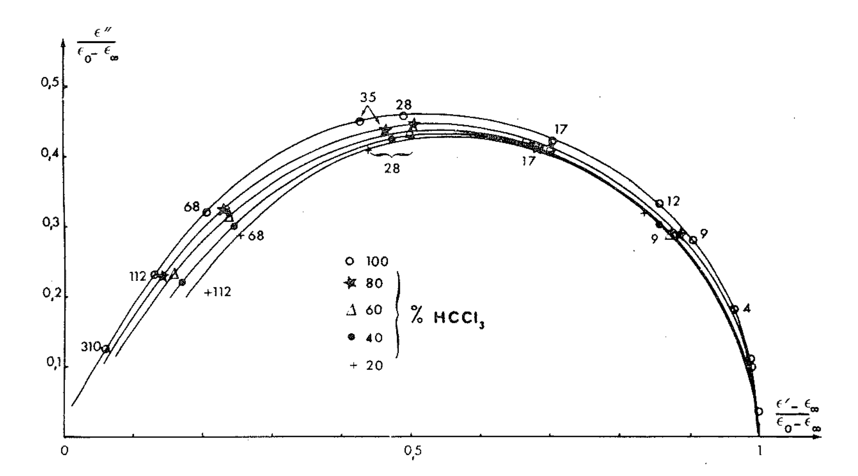


Fig. 1. — Chloroforme *p*-xylène.

été effectuées en ondes centimétriques, à fréquences fixes (parfois deux ou trois fréquences différentes) et dilutions variables; de telles mesures permettent uniquement de déterminer un temps de relaxation moyen des complexes invoqués. Dans ce travail, nous nous proposons au contraire d'examiner le profil de la bande d'absorption dipolaire attribuée au

complexe afin d'en tirer diverses conclusions concernant le mécanisme de relaxation de cette espèce. Pour cela, des mesures systématiques, sur une très large gamme de fréquences et pour diverses concentrations, sont indispensables.

La molécule de diméthyl-2.5 pyrazine, de formule

N CH_3

CH_3 N

possède la double particularité d'être non polaire et d'avoir deux atomes d'azote pouvant donner des liaisons hydrogène. De plus, le point de fusion

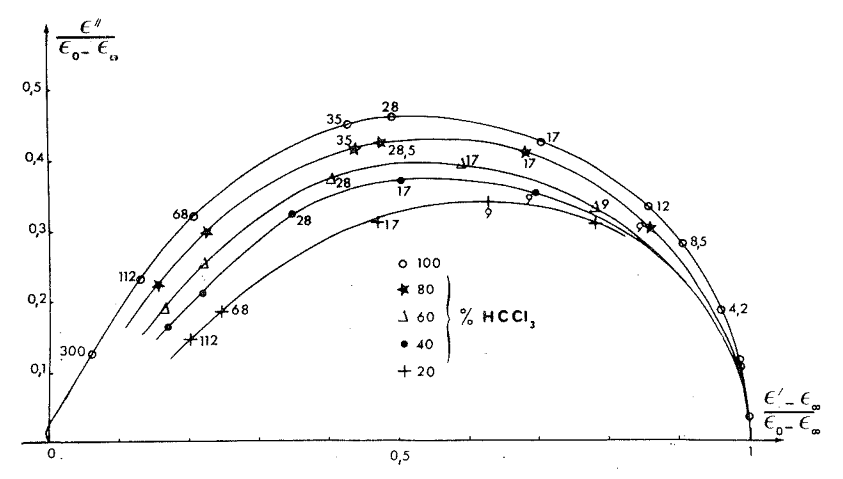


Fig. 2. — Chloroforme-diméthyl-2.5 pyrazine.

relativement bas de cette diazine (T_F 15°C) en fait un solvant particulièrement intéressant pour des études diélectriques. Le chloroforme (A) est susceptible de s'associer avec cette base diazinique (B) pour donner deux types de complexes :

— un complexe AB polaire;

— un complexe A_2B non polaire

deux molécules de chloroforme se fixant d'une manière symétrique, par liaison hydrogène, sur les deux atomes d'azote de la diméthyl-2.5 pyrazine.

Dans cette optique, pour un mélange quelconque (A, B) seules les deux espèces polaires A et AB contribuent à la polarisation d'orientation de la solution. Des mesures de permittivité complexe, $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\,\varepsilon''$, ont été entreprises sur de tels mélanges dans le domaine des ondes centimétriques et millimétriques, afin de mettre en évidence le rôle des réactions d'association dans le phénomène de relaxation diélectrique.

La diméthyl-2.5-pyrazine a été préparée au laboratoire, par déshydrocyclisation de l'isopropanolamine [3]. La constante diélectrique statique est alors de 2,36 ± 0,01 à 20°C contre $2{,}43_6$, valeur donnée par les tables [4].

Les mélanges étudiés contiennent respectivement 20, 40, 60 et 80 % de chloroforme en volume. Des mélanges chloroforme-*p*-xylène, de même teneur en chloroforme, ont aussi été étudiés à des fins de comparaison, la molécule de *p*-xylène possédant sensiblement la même géométrie que la diméthyl-2.5 pyrazine. Le domaine de fréquences exploré va de 8

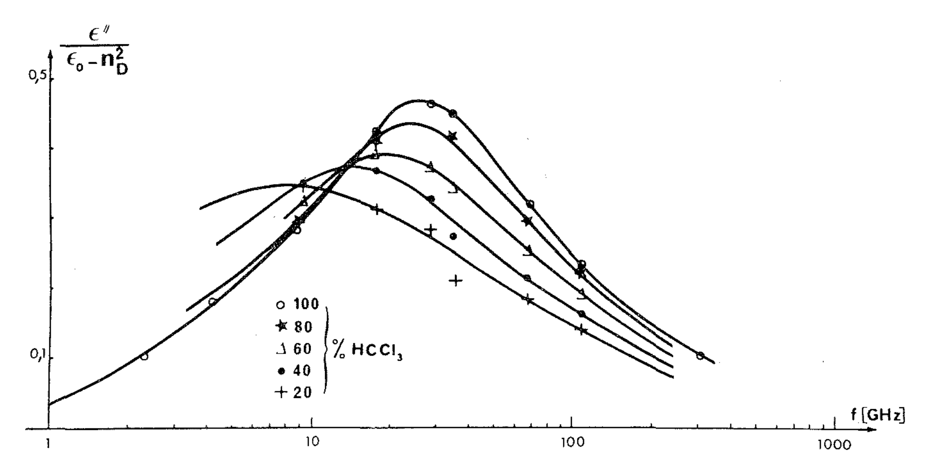


Fig. 3. — Chloroforme-diméthyl-2.5 pyrazine.

à 112 GHz, les mesures étant faites à l'aide d'interféromètres de Michelson construits au laboratoire [[5], [6], [7]].

Les résultats sont représentés sur les figures 1 à 3; la comparaison des courbes relatives aux solutions de chloroforme dans la diméthyl-2.5 pyrazine, d'une part et dans le *p*-xylène, d'autre part, montre que, dans les deux cas, la dilution a pour effet de déplacer la bande de relaxation vers les basses fréquences et de provoquer un étalement de cette bande, le comportement du liquide s'éloignant de plus en plus d'un comportement de type Debye. Mais alors que ces effets sont relativement faibles avec le *p*-xylène, ils sont extrêmement importants avec de la diméthyl-2.5 pyrazine.

Dans les deux cas, il est possible d'interpréter le déplacement de la bande en invoquant l'augmentation sensible de la viscosité et, bien entendu, des interactions soluté-solvant [8], particulièrement importantes pour le solvant azoté : l'augmentation du temps de relaxation peut en effet être imputée au complexe polaire AB dont le volume moléculaire est supérieur à celui du chloroforme libre.

C'est cependant l'élargissement considérable de la bande d'absorption qui retient toute notre attention. En effet, une étude préliminaire (9), fondée sur des mesures de constantes diélectriques statiques et également sur l'analyse des spectres infrarouges ($\bar{\nu} = 2\,257\ \text{cm}^{-1}$) de solutions de chloroforme deutérié dans la diméthyl-2.5 pyrazine, nous a montré que la constante de formation du complexe AB était relativement élevée et très largement supérieure à celle du complexe A_2B. Ainsi, dans la solution la plus riche en diméthyl-2.5 pyrazine (80 %), le taux de chloroforme, non complexé, doit être inférieur à 20 %.

Il est facile dès lors de vérifier que la présence d'une aussi faible quantité de chloroforme libre ne peut suffire à expliquer l'étalement de la bande d'absorption observé, notamment en ondes millimétriques. Pour interpréter ce phénomène, nous proposons de faire appel à l'influence des cinétiques chimiques équilibrées [(10), (11), (12)]

$$A + B \underset{k_1}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}} AB,$$

$$A + AB \underset{k_2}{\overset{k'_2}{\rightleftharpoons}} A_2B$$

dans le mécanisme de la relaxation diélectrique du système étudié.

On peut espérer obtenir ainsi des informations quantitatives sur les constantes de vitesse des réactions équilibrées mises en jeu.

Une tentative encourageante a déjà été effectuée au laboratoire et sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 11 septembre 1972.

(1) J. Crossley, *Adv. Molec. Relaxation Processes*, 2, 1970, p. 69.
(2) P. Boule, *Thèse*, Université de Nancy, 1970.
(3) W. K. Langdon, N. W. Levis, D. R. Jackson, M. Cenker et G. E. Baxter, *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop.*, 3, 1964, p. 8-11.
(4) Tables du N. B. S., Circ. n° 514, 1951; J. L. Snoek, *Physik. Z.*, 35, 1934, p. 196.
(5) J. Goulon, G. Roussy et J.-L. Rivail, *Rev. Phys. Appl.*, 3, 1968, p. 231.
(6) J. Goulon, G. Roussy et J.-L. Rivail, *Rev. Phys. Appl.*, 4, 1969, p. 413.
(7) J. Goulon, J. Brondeau, J.-P. Sarteaux et G. Roussy (à paraître).
(8) A. A. Antony et C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 152.
(9) C. Ertle, J. Goulon, P. Boule et X. Deglise, Résultats non publiés.
(10) G. Schwarz, *J. Phys. Chem.*, 71, 1968, p. 4021.
(11) G. Williams, *Adv. Molec. Relaxation Processes*, 1, 1970, p. 409-422.
(12) J. Goulon, *Thèse*, Université de Nancy (à paraître).

Laboratoire de Chimie théorique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 22,
Université de Nancy I,
Case Officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex,*
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Étude de la protonation des alcoylmonophénols dans les acides forts par résonance magnétique nucléaire* [1]. Note (*) de MM. **Guy Bertholon** et **Robert Perrin**, présentée par M. Georges Champetier.

Le comportement des alcoylmonophénols dans $HFSO_3$ et HCF_3SO_3 est étudié. Dans le cas des alcoylmonophénols non substitués en para du groupe OH la protonation s'effectue en général en cette position et l'ion carbonium correspondant est stable à basse température. Les alcoylmonophénols substitués en para ne se protonent généralement pas et peuvent subir des transformations. Les solutions de phénols dans HCF_3SO_3 sont plus stables aux températures supérieures au point de fusion de cet acide (F — 34°C) que les solutions correspondantes dans $HFSO_3$. Dans des conditions particulières de concentration et de température de préparation, certains phénols conduisent au phénomène de « superprotonation ».

La protonation des phénols a été mise en évidence pour la première fois en 1964 par Gillespie et coll. [2] dans le cas du phénol ordinaire et du métacrésol. Dans la recherche d'une éventuelle relation entre la réactivité des sommets du noyau phénolique et les sites de protonation, nous avons déterminé le comportement de plusieurs séries d'alcoylmonophénols dans les acides fluorosulfonique et trifluorométhanesulfonique.

Les solutions de phénol dans l'acide sont préparées en atmosphère sèche, dans une cellule thermorégularisée, en ajoutant environ 0,1 g de phénol cristallisé et pulvérisé à 1 ml d'acide refroidi et vigoureusement agité. Les tubes RMN contenant des tubes capillaires de TMS comme étalon, sont conservés à basse température. Les spectres sont déterminés avec des appareils « Varian A 60 » [3] munis d'un dispositif permettant d'opérer à différentes températures.

L'examen des spectres des méthyl-2 (I), isopropyl-2 (II), tertiobutyl-2 (III), méthyl-3 (IV), isopropyl-3 (V), tertiobutyl-3 (VI), diméthyl-2.6 (VII), diméthyl-2.5 (VIII), diméthyl-3.5 (IX), diisopropyl-2.5 (X) et diisopropyl-3.5 (XI) phénols dans l'acide fluorosulfonique à — 60°C permet d'écrire la réaction de protonation des alcoylmonophénols non substitués en para de la manière suivante :

$$\text{OH-}C_6(R_1R_2R_3R_4)H \xrightarrow[-60\,°C]{HFSO_3} \text{OH-}C_6^{+}(R_1R_2R_3R_4)H_2$$

La présence d'un signal entre 4,1 et $4,5.10^{-6}$, d'intensité généralement égale à 2 par rapport aux hydrogènes des groupes alcoyle et aux hydrogènes du noyau aromatique, ne peut être attribué qu'aux deux hydro-

gènes méthyléniques résultant de la protonation d'un carbone du noyau aromatique.

Les spectres des composés (II), (VII), (VIII), (IX), (X) et (XI) montrent par l'étude des positions des signaux et des couplages que la protonation a lieu en para du groupe OH. Dans le cas des composés (IV), (V) et (VI), il n'est pas possible de choisir entre les positions ortho et para mais les travaux de spectrophotométrie ultraviolette effectués par Gillespie et coll. ([2]) conduisent à penser que la protonation s'effectue encore en para du groupe OH.

Notons que dans les conditions choisies, la protonation des composés (I) et (IV) n'est pas complète; 60 à 70 % des molécules sont transformées en ions.

Le phénol (III) portant un groupe tertiobutyle se décompose dans les conditions adoptées en phénol, mono et polyisobutènes; une certaine fraction s'isomérise en (VI).

Le comportement des alcoylmonophénols substitués en para du groupe OH a été déterminé à partir des spectres des méthyl-4 (XII), isopropyl-4 (XIII), diméthyl-2.4 (XIV), diisopropyl-2.4 (XV), triméthyl-2.4.6 (XVI) et triisopropyl-2.4.6 (XVII) phénols. Pour ces composés on ne peut pas conclure à la protonation; certains phénols donnent lieu à des transformations.

L'emploi de HCF_3SO_3 à sa température de fusion, dans le cas de (IV) par exemple, conduit au même phénomène de protonation que celui observé avec $HFSO_3$. L'acide trifluorométhanesulfonique permet d'obtenir avec le composé (XIII) qui subit des transformations dans $HFSO_3$, le spectre RMN correspondant à la structure de ce composé protoné à 30 % en para du groupe OH. Pour les composés (XII) et (XVI), les spectres montrent l'absence de transformation et de protonation. Ainsi HCF_3SO_3 apparaît comme un agent de protonation équivalent à $HFSO_3$. De plus, les solutions de phénols dans cet acide sont plus stables que dans $HFSO_3$ ce qui confirme les conclusions données par Corriu, Dabosi et Germain ([4]).

Certains spectres de (V) et (VI) dans $HFSO_3$ à $-60^{\circ}C$ mettent en évidence un phénomène de superprotonation particulièrement curieux. On observe en effet un signal au voisinage de 4.10^{-6} dont l'intensité correspond à quatre protons méthyléniques aussi bien par rapport aux signaux du groupe alcoyle qu'à ceux correspondant aux hydrogènes du noyau. La proportion de protons rattachés à des carbones sp^2 par rapport aux protons méthyléniques ne nous permet pas d'expliquer la structure de l'ion obtenu bien que des phénomènes de di et triprotonation aient été récemment envisagés [([5]), ([6])].

En conclusion, il apparaît que, dans les acides forts, le comportement des alcoylmonophénols est différent suivant qu'ils sont ou non substitués

en para du groupe OH. Il semble que cela résulte du fait que la protonation se fait préférentiellement en cette position ou que l'ion résultant est plus stable. Le sommet en para du groupe OH apparaît donc, dans les conditions adoptées, comme la seule position acceptant l'entité électrophile H^+.

(*) Séance du 18 septembre 1972.

(1) Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès sciences que prépare M. Guy Bertholon.

(2) T. Birchall, A. N. Bourns, R. J. Gillespie et P. J. Smith, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 1433.

(3) MM. Delmau et Pham Quang To ont autorisé la réalisation de ces spectres dans leurs services respectifs.

(4) R. Corriu, G. Dabosi et A. Germain, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1617.

(5) G. A. Olah et Y. K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5341.

(6) J. M. Coustard, J. P. Gesson et J. C. Jacquesy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, supplément 13 *b*, 1972, p. 39.

Université Claude Bernard,
Groupe de Recherches
sur les Phénols,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne,*
Rhône.

THERMOCHIMIE. — *Évolution thermique d'un anthracite.* Note (*) de Mmes **Agnès Oberlin** et **Geneviève Terrière**, transmise par M. Adolphe Pacault.

La microscopie électronique à haute résolution permet de visualiser les feuillets graphitiques d'un anthracite et montre qu'ils ont une étendue plus grande que celle déduite des données de rayons X. Traité au-dessous de 2 000° l'anthracite a tous les caractères d'un carbone dur dont les couches carbonées auraient acquis une certaine anisotropie d'orientation. Au-dessus de 2 500° il est comparable à un carbone tendre.

Certains carbones chauffés jusqu'à 3 000° se transforment progressivement en graphite (carbones tendres), d'autres non (carbones durs). Les diagrammes de rayons X ([1]) indiquent que, à partir de 1000°, les premiers ont une forte anisotropie d'orientation (couches carbonées approximativement parallèles) et qu'il n'y en a pas dans les seconds. Les anthracites ne se classent dans aucune des deux catégories. Ils présentent une anisotropie d'orientation, qui bien que peu marquée pour les basses températures, les a fait classer avec les carbones tendres (d'ailleurs, ils sont graphitables au-dessus de 2 500°). Cependant, jusqu'à 2 000° ils ne montrent aucune trace de graphitation et sont poreux comme les carbones durs.

Dans le présent travail, nous avons comparé un anthracite gallois ([7]) à un carbone tendre (coke d'anthracène), à un carbone dur (coke de saccharose) et au même carbone pilé 40 h à l'état de carbonisat ([2]). Ils ont été chauffés à 1000°, 1700°, 2 000°, 2 200°, 2 500° et 2 700° pendant 1 h. Nous avons utilisé les techniques de diffraction des rayons X, puis celles de diffraction et de microscopie électroniques (images à haute résolution en fond clair et en fond noir, visualisation des plans réticulaires [([3]), ([4]), ([5])]. La diffraction des rayons X n'est possible que sur un volume de matière de l'ordre de quelques centièmes de millimètre cube. La microscopie électronique permet de décrire individuellement des particules, dont il faut plusieurs millions pour remplir le volume étudié aux rayons X. Ceux-ci fournissent des données statistiques dont on déduit la description de la particule moyenne. Celle-ci peut être très différente de la particule qu'on obtient par broyage d'un fragment de carbone pour l'examiner au microscope électronique.

Dans un carbone tendre, on obtient toujours des particules lamellaires, qui se déposent à plat sur la membrane porte-objet. Les diagrammes de microdiffraction électronique ne contiennent donc pas de réflexions (00.2). Celles-ci n'appparaissent qu'à l'occasion d'un pli formé dans une lamelle, qui oriente quelques couches carbonées sur la tranche. La région corres-

pondante devient lumineuse en fond noir (00.2), tandis que le reste de la particule demeure sombre. C'est seulement dans ces plis que la visualisation des couches carbonées est possible. Dans un carbone dur où il n'y a pas d'anisotropie d'orientation des couches, les particules ont une forme quelconque et ne se déposent pas suivant un plan privilégié sur la membrane support. La microdiffraction électronique et la diffraction des rayons X donnent les mêmes résultats (la particule moyenne est identique à la particule observée) : on obtient un anneau (00.2) intense et continu. Les images en fond clair montrent dans les particules un réseau de lignes sinueuses (30 à 50 Å de largeur), limitant des mailles de moins de 100 Å de diamètre. Ces lignes sont beaucoup plus opaques aux électrons que le reste du carbone et leur contraste, très peu marqué au-dessous de 2 000°, croît beaucoup au-dessus de cette température. Elles correspondent aux régions lumineuses en fond noir (00.2); les couches carbonées y sont donc vues sur la tranche. Pour obtenir une image en fond clair, on utilise un diaphragme qui élimine les faisceaux diffractés et ne laisse passer que le faisceau direct et les électrons diffusés aux petits angles. L'intensité correspondant à ces derniers est très forte dans le cas des carbones durs ainsi que celle qui correspond au faisceau diffracté (00.2). Dans l'image, les lignes sinueuses seront privées de la plus grande partie du faisceau (00.2) qu'elles émettent, tandis que dans le reste de la particule, le faisceau diffusé aux petits angles s'ajoute à l'image. Ces lignes apparaîtront donc sombres sur un fond plus clair. Leur contraste croît avec la température de traitement parce que le degré d'organisation du carbone augmente. Ces faits expliquent l'aspect poreux de plus en plus affirmé des particules. C'est à l'emplacement des lignes sinueuses qu'apparaissent les couches carbonées. Pour toutes les températures de traitement, le coke de saccharose présente les mêmes aspects que le carbone vitreux [6]. Au-dessus de 2 000° on observe des empilements de couches approximativement planes et parallèles (5 à 10 couches) de diamètre voisin de 50 Å, entre lesquels les couches se prolongent avec des distorsions marquées. Dans le cas de l'anthracite chauffé au-dessous de 2 000°, la microdiffraction électronique, comme la diffraction des rayons X, montrent que certaines couches carbonées sont orientées comme dans les carbones tendres, tandis que nombre d'entre elles sont orientées au hasard. Cette orientation privilégiée est à peine visible dans l'anthracite non chauffé. Ce faible degré d'orientation entraîne l'absence d'anisotropie morphologique des particules,

EXPLICATION DE LA PLANCHE

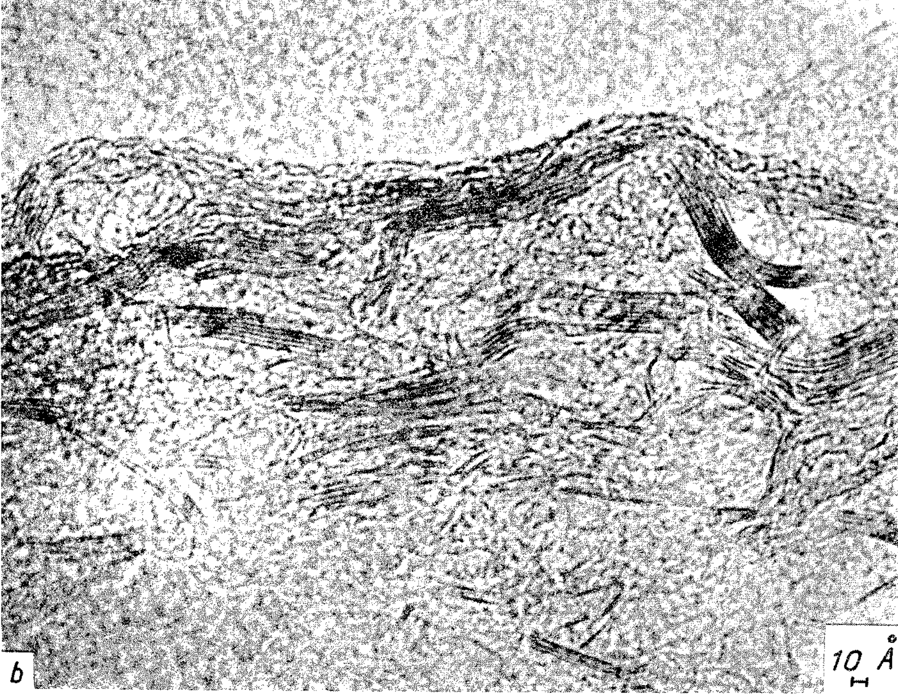
Visualisation des couches carbonées constituant un anthracite chauffé à 2 000°

a. Plan de l'orientation privilégiée parallèle au film support;

b. Plan de l'orientation privilégiée perpendiculaire au film support.

a

10 Å



qui se déposent sur la membrane porte-objet suivant un plan quelconque, comme celles des carbones durs. Il s'ensuit que le plan de l'orientation privilégiée est aussi orienté de façon quelconque. Lorsqu'il est parallèle au support, on trouve dans les diagrammes de microdiffraction électronique un anneau (00.2) d'intensité très faible, dû aux couches orientées au hasard. Sur les micrographies apparaissent des lignes sinueuses, comparables à celles des carbones durs, mais moins denses. Lorsque le plan de l'orientation est oblique par rapport au support, l'anneau (00.2) montre deux renforcements d'intensité en arcs de cercle; la densité des lignes sinueuses augmente et elles tendent à s'orienter parallèlement à la trace du plan de l'orientation privilégiée. Ces caractères s'accentuent au fur et à mesure que ce plan se rapproche de la perpendiculaire au film support. Dans l'anthracite peu chauffé, les empilements sont rares et contiennent 2 à 4 couches grossièrement parallèles, mais déformées; leur diamètre ne dépasse pas 30 Å. Dès 2 000°, les lignes sinueuses sont formées d'empilements de 8 à 20 couches approximativement planes et parallèles de diamètre supérieur à 100 Å, reliés par des couches très distordues. Selon les particules étudiées, ces empilements forment un réseau (*fig. a*) ou au contraire, tendent à s'aligner de façon plus ou moins marquée (*fig. b*). Ces résultats montrent qu'*un anthracite chauffé au-dessous de* 2 000° *est différent d'un carbone tendre et comparable à un carbone dur, dans lequel s'est établi un certain degré d'orientation des couches carbonées. L'orientation, bien que très médiocre pour les températures les plus basses, est cependant macroscopiquement homogène.* Il est probable que ce sont les contraintes mécaniques (compression, fluage) subies par l'anthracite au cours de sa formation qui sont responsables de l'établissement de cette anisotropie d'orientation. Nous avons confirmé cette hypothèse en comparant les résultats décrits ci-dessus avec ceux obtenus sur un carbonisat de saccharose longuement pilé avant d'être chauffé : la similitude est complète.

L'analogie entre les deux carbones est encore plus marquée lorsque la température de traitement dépasse 2 000°. Sur les micrographies en fond clair, on voit que le réseau de lignes sinueuses s'interrompt dans des régions de diamètre supérieur à 1000 Å qui prennent l'aspect d'un carbone tendre. Elles ne s'illuminent pas en fond noir (00.2), tandis qu'on y observe de nombreuses franges de moiré en fond noir (10) ou (11), comme dans les particules d'un carbone tendre. Enfin les couches carbonées ne sont plus visibles que là où subsistent des lignes sinueuses ([8]). Les particules qui contiennent ces régions transformées ont donc acquis une anisotropie suffisante pour que le plan de l'orientation préférentielle tende à se placer parallèlement au film support, corrélativement (00.2) disparaît dans les diagrammes. Ces particules finissent par se transformer en lamelles de graphite polycristallin lors d'un traitement de 1 h à 2 700°. *Entre* 2 000° *et* 2 700°, *la transformation de l'anthracite est hétérogène, c'est-à-dire qu'elle touche un nombre croissant de particules, au fur et à mesure que la température*

croît. Chaque région transformée acquiert le degré d'orientation propre à un carbone tendre et devient graphitable, tandis que le reste n'évolue pas. Ceci explique pourquoi la diffraction des rayons X décrit une particule hypothétique dans laquelle l'orientation préférentielle s'accentue lorsque la température croît, ce qui est bien différent du cas réel que nous avons décrit.

(*) Séance du 18 septembre 1972.

(1) R. E. FRANKLIN, *Proc. Roy. Soc.*, 209, 1951, p. 196.
(2) A. OBERLIN et F. ROUSSEAUX, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 108.
(3) R. D. HEIDENREICH, W. M. HESS et L. L. BAN, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 1.
(4) D. F. HARLING, *Jeol News*, 9, n° 2, 1971, p. 22.
(5) P. A. MARSH, A. VOET, T. J. MULLENS et L. D. PRICE, *Carbon*, 9, 1971, p. 797.
(6) G. M. JENKINS et K. KAWAMURA, *Nature*, 231, 1971, p. 175.

(7) Cet échantillon fourni par M. H. E. Blayden contient 5,8 % de matières volatiles, 92,4 % de carbone et 2 % de cendres.

(8) Dans le carbone pilé les couches carbonées apparaissent également sur le pourtour des particules. Ceci est probablement dû au frottement des particules entre elles, qui amène des paquets de couches à être tangentiels à la surface.

Équipe de recherche
du C. N. R. S. n° 131,
Laboratoires Marcel Mathieu,
Faculté des Sciences,
45045 *Orléans-la-Source,*
Loiret.

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Contribution à l'étude du comportement en fluage de l'acier « maraging » à 18 % de nickel.* Note (*) de MM. **Nam Bui** et **Francis Dabosi**, présentée par M. Paul Bastien.

L'étude du comportement au fluage de l'acier « maraging » à 18 % de nickel entre 350 et 450°C et 100 et 160 kg/mm² conduit à une valeur d'énergie d'activation apparente du fluage voisine de 80 kcal/mole, pour divers traitements de vieillissement. Des teneurs croissantes en austénite de reversion, obtenues par survieillissement, entraînent la dégradation de la résistance au fluage. La variation du paramètre de Zener-Hollomon en fonction de la contrainte est linéaire, la pente étant voisine de 18.

Un nombre limité d'études a été consacré à l'analyse de la déformation par fluage des aciers du type « maraging » [(1) à (5)].

Dans le contexte général de la détermination des caractéristiques physicochimiques de ces alliages en fonction de leur état structural, la présente Note rapporte les résultats de fluage en traction à l'air, relatifs à la nuance d'acier maraging à 18 % de nickel, pour des températures et des contraintes respectivement comprises entre 350 et 450°C et 100 et 160 kg/mm².

Les éprouvettes ont été prélevées dans des barres forgées d'acier Marval 18 dont la composition pondérale est la suivante : 17,9 % Ni, 8,25 % Co, 4,65 % Mo, 0,46 % Ti et 0,12 % Al. La teneur en carbone est inférieure à 0,01 %.

Les traitements thermiques des échantillons, effectués sous argon, comportent une homogénéisation de 1 h à 820°C, suivie du vieillissement habituel (3 h à 480°C) ou de phases de survieillissement; ces dernières conduisent à une modification de la morphologie et de la répartition des composés intermétalliques et au développement d'une proportion croissante d'austénite de réversion (par exemple, 25 % en volume, après 20 h à 550°C).

Les essais de fluage ont été conduits de manière à atteindre le régime secondaire, caractérisé par la vitesse de fluage minimum ε'_s. Il s'agit dans tous les cas d'essais du type différentiel, à contrainte σ ou température T variable en cours d'essai, les autres paramètres étant maintenus constants.

Les figures 1 et 2, relatives aux essais à charge constante, expriment en coordonnées semi-logarithmiques la variation de ε'_s en fonction de 1/T°K. La figure 1 concerne les essais effectués sur l'acier ayant subi le traitement de vieillissement habituel; quelle que soit la valeur de la charge appliquée, on observe l'alignement des points expérimentaux sur

des droites parallèles; ceci correspond à un processus de fluage activé thermiquement dont l'énergie apparente ΔH est sensiblement égale à 80 kcal/mole.

Sur ce diagramme, le domaine des couples de valeurs (ε'_s, T) compatibles avec l'obtention d'une période de fluage secondaire est délimité

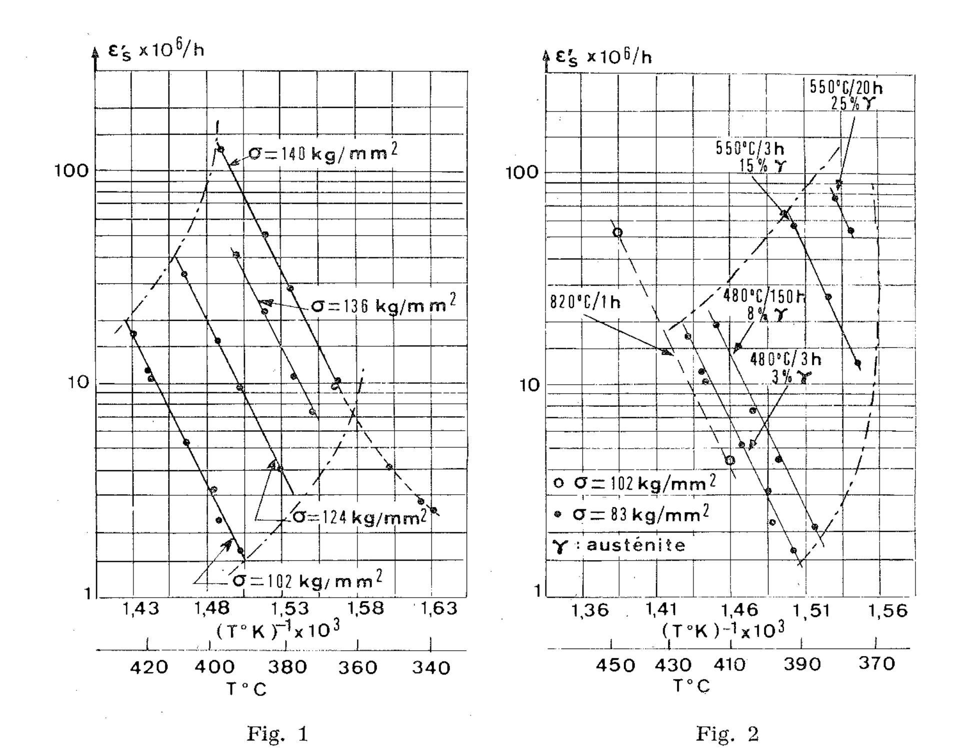


Fig. 1 Fig. 2

par les lignes en tireté mixte. A titre d'exemple, pour une contrainte initiale de 140 kg/mm², on s'écarte notablement de l'évolution linéaire, dès que la température de l'essai est inférieure à 360°C.

La figure 2 permet de constater l'absence d'influence des conditions de vieillissement sur la valeur de l'énergie d'activation apparente de fluage qui demeure voisine de 80 kcal/mole. En revanche, l'existence de pourcentages en volume croissants d'austénite de réversion développée à 550°C — 15 et 25 % respectivement après des maintiens de 3 et 20 h [6] — se traduit par une dégradation notable de la résistance au fluage et une réduction importante du domaine de fluage secondaire.

La figure 3 exprime, en coordonnées logarithmiques, les variations de ε'_s en fonction de la contrainte initiale appliquée, pour diverses valeurs de la température maintenue constante en cours d'essai. Pour des températures d'essai supérieures à 350°C et des contraintes inférieures

à 155 kg/mm², on vérifie, dans un domaine assez étendu de vitesses de fluage une loi du type $\varepsilon'_s = K\sigma^n$. La pente n des parties linéaires est voisine de 17, valeur beaucoup plus forte que celle signalée pour un acier à 15 % Ni ([1]). La courbe relative à l'acier seulement homogénéisé montre qu'à 392°C, sous des charges croissantes, comprises entre 107 et 120 kg/mm²,

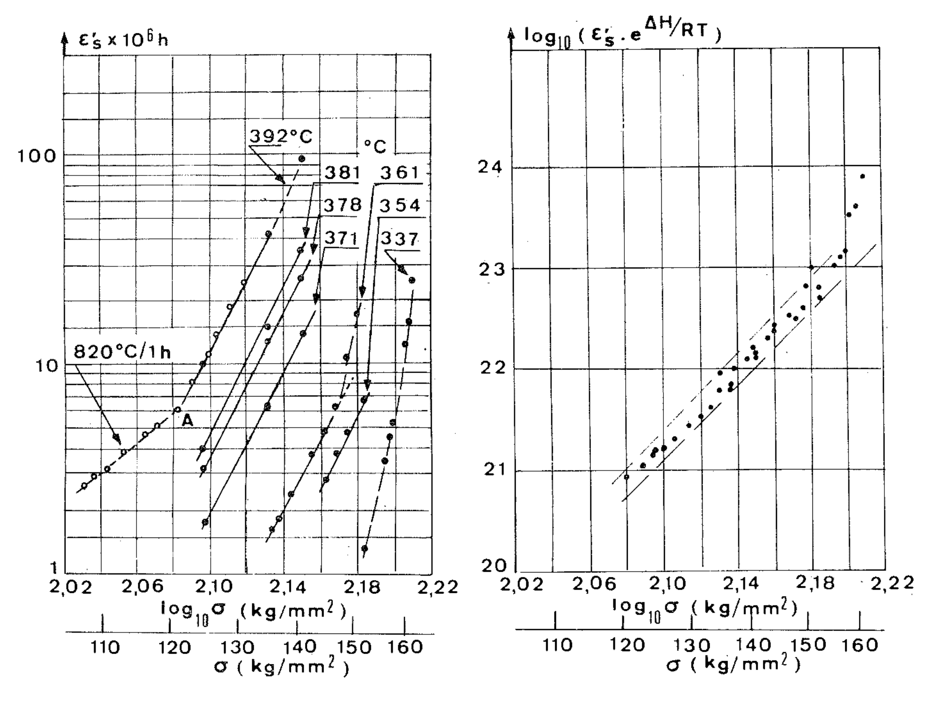


Fig. 3 Fig. 4

on atteint après 2 000 h d'essai (point A) une structure dont les propriétés de fluage sont identiques à celles des échantillons ayant subi au préalable le traitement de vieillissement usuel. Pendant la période de vieillissement préalable sous charge, la valeur moyenne de n est égale à 9. Enfin, pour les essais effectués à 337 et 361°C, vers les valeurs élevées de la contrainte, les courbes s'écartent de l'évolution linéaire, en accord avec les expressions généralement proposées aux fortes contraintes.

Le diagramme de la figure 4 exprime, en coordonnées logarithmiques, sous la forme plus condensée proposée par Dorn, la variation du paramètre de Zener-Hollomon $\varepsilon'_s \exp(\Delta H/RT)$ en fonction de σ. Un domaine d'évolution linéaire, avec une pente sensiblement égale à 18, peut être discerné pour les contraintes n'excédant pas 155 kg/mm².

Les résultats précédents permettent de dégager quelques observations générales. La valeur de l'énergie d'activation apparente, voisine

de 80 kcal/mole, est comparable aux valeurs généralement rapportées pour l'autodiffusion dans le fer α et le fer γ (7); elle est identique à celle obtenue sur un acier à 15 % Ni (1) pour des températures comprises entre 450 et 550°C et ne semble pas altérée par les conditions de traitement de vieillissement. En revanche, on observe une diminution importante de la résistance au fluage, pour les fortes teneurs en austénite de réversion obtenues par survieillissement. Cette observation diffère de celle relative à l'acier à 15 % Ni (1).

(*) Séance du 18 septembre 1972.

(1) C. B. Goddard et F. W. Noble, *J. I. S. I.*, 208, 1970, p. 1060.
(2) H. Berns et F. Bruhl, *Archv. für das Eisenhüttenwesen*, 41, 1970, p. 675.
(3) S. Floreen et R. F. Decker, *Trans. A. S. M.*, 56, 1963, p. 403.
(4) *Bulletin I. N. C. O.*, novembre 1964.
(5) D. T. Peters, *Cobalt*, 52, 1971, p. 131.
(6) Nam Bui, et F. Dabosi, A paraître dans la revue *Cobalt*.
(7) C. E. Birchenall et R. F. Mehl, *Trans. A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 144.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Équipe de Recherche
associée du C. N. R. S. n° 263,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Les valeurs propres des molécules qui possèdent un graphe triparti.* Note (*) de M. **Dennis H. Rouvray**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous exposons une solution partielle de la matrice topologique généralisée pour les hydrocarbures qui possèdent un graphe triparti.

Considérons les hydrocarbures qui possèdent un graphe du type suivant :

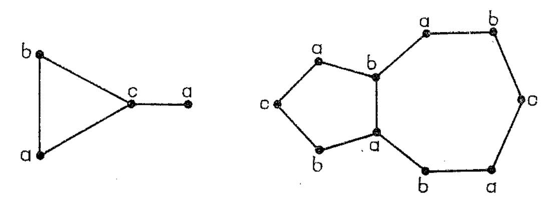


Fig. 1. — Les graphes des molécules méthylène-cyclopropène et azulène. Les sommets de ces graphes sont colorables avec trois couleurs, indiquées ici par les lettres **a**, **b** et **c**.

Les molécules représentées ci-dessus peuvent être colorées [1] avec un minimum de trois couleurs, indiquées dans chaque graphe par les lettres **a**, **b** et **c**. Le procès de coloration est exécuté de façon à ne jamais donner la même couleur aux sommets qui sont directement reliés.

L'application de ce procès conduit toujours à la division des sommets en trois ensembles d'après le schéma, comme l'indique la figure 2.

La matrice topologique [2] pour un tel système sera de la forme

$$\begin{pmatrix} O & Q & R \\ Q^t & O & U \\ R^t & U^t & O \end{pmatrix}$$

où toutes les entrées sont elles-mêmes matrices carrées.

Les matrices nulles occupent la diagonale principale. La matrice Q^t signifie la transposée de la matrice Q, c'est-à-dire la matrice qu'on obtient par la réflexion de Q autour de la diagonale principale.

La solution complète de cette matrice pour des valeurs propres est très difficile, mais on peut obtenir une solution partielle par le lemme suivant :

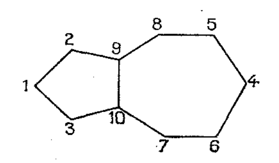
Lemme. — *Le déterminant de la matrice*

$$\begin{pmatrix} D & F \\ E & G \end{pmatrix},$$

où les sous-matrices D, E, F *et* G *sont carrées, possède une solution de la forme*

$$\begin{vmatrix} D & F \\ E & G \end{vmatrix} = |D| \times |G - ED^{-1}F|$$

dans le cas où la matrice partielle D *est non singulière.*



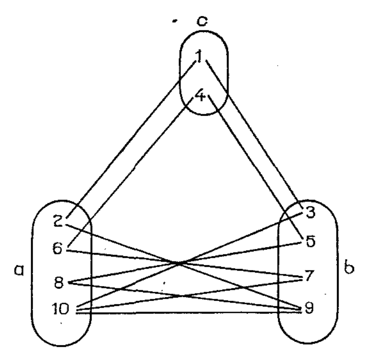


Fig. 2. — Les atomes de la molécule azulène séparés en trois ensembles d'après leur couleur. La coloration des sommets est la même que celle de la figure ci-dessus. Les lignes indiquent les liaisons entre les sommets.

En utilisant l'identité suivante :

$$\begin{pmatrix} D & F \\ E & G \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D & O \\ O & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & D^{-1}F \\ E & G \end{pmatrix},$$

où I est la matrice d'identité, on obtient le résultat

$$\begin{vmatrix} D & O \\ O & I \end{vmatrix} = |D|,$$

$$\begin{vmatrix} I & D^{-1}F \\ E & G \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} I & O \\ -E & I \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} I & D^{-1}F \\ E & G \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} I & D^{-1}F \\ O & G - ED^{-1}F \end{vmatrix}.$$

Donc le déterminant satisfait à l'égalité

$$\begin{vmatrix} D & F \\ E & G \end{vmatrix} = |D| \times \begin{vmatrix} I & D^{-1}F \\ O & G - ED^{-1}F \end{vmatrix} = |D| \times |G - ED^{-1}F|.$$

Maintenant nous répartissons la matrice topologique pour des molécules qui ont un graphe triparti comme l'indiquent les lignes brisées :

$$\begin{matrix} & \leftarrow m \rightarrow & \leftarrow n \rightarrow & \leftarrow p \rightarrow \\ \updownarrow m & & & \\ \updownarrow n & & & \\ \updownarrow p & & & \end{matrix} \left(\begin{array}{c:cc} O & Q & R \\ \hdashline Q^t & O & U \\ R^t & U^t & O \end{array}\right)$$

Alors nous développons le déterminant de cette matrice en utilisant le lemme ci-dessus. Si λ est une valeur propre de cette matrice nous obtenons le résultat

$$\begin{vmatrix} -\lambda I_m & Q & R \\ Q^t & -\lambda I_n & U \\ R^t & U^t & -\lambda I_p \end{vmatrix} = |-\lambda I_m| \times \left| \begin{pmatrix} -\lambda I_n & U \\ U^t & -\lambda I_p \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} Q^t \\ R^t \end{pmatrix} (-\lambda I_m)^{-1} (Q \quad R) \right|$$

qui, simplifié, mène à l'expression suivante :

$$\lambda^{m-n-p} \begin{vmatrix} \lambda^2 I_n - Q^t Q & \lambda U - Q^t R \\ \lambda U^t - R^t Q & \lambda^2 I_p - R^t R \end{vmatrix}.$$

A partir de cette solution partielle, nous pouvons arriver aux conclusions suivantes :

(1) Si la matrice partielle U est nulle, ou par la symétrie $R = 0$ ou $Q = 0$, la matrice topologique pour ce système se réduit à celle du cas biparti [3].

(2) Si les matrices partielles U, R et Q ont des valeurs non nulles, on n'obtient pas de polynôme en λ^2 seulement et donc le théorème des paires [3] ne tient pas.

(3) Si le nombre des sommets colorés par l'une couleur **a** est plus grand que le nombre des sommets colorés par **b** et **c** unis, à savoir si $m > n + p$, la valeur propre $\lambda = 0$ paraîtra dans la solution. Alors la molécule en question possèdera un niveau d'énergie nul.

(*) Séance du 4 septembre 1972.

[1] C. Berge, *La théorie des graphes et ses applications*, 2e éd., Dunod et Cie, Paris, 1966.

[2] I. Samuel, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1795.

[3] D. H. Rouvray, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1561.

Département de Chimie,
University of the Witwatersrand,
Johannesburg,
Afrique du Sud.

CHIMIE MINÉRALE. — *Solubilité et électromigration de l'hydrogène et du deutérium dans trois alliages palladium-argent.* Note (*) de MM. **Jean-François Marêché**, **Jean-Claude Rat** et **Albert Hérold**, transmise par M. Georges Champetier.

La solubilité et l'électromigration de l'hydrogène et du deutérium ont été mesurées de 200 à 800°C dans trois alliages de palladium et d'argent. Les mesures de solubilité font apparaître une différence de comportement notable entre les deux isotopes à température peu élevée et l'existence de deux valeurs de l'enthalpie de dissolution suivant la température.

L'électromigration montre que le maximum de mobilité électrique ne correspond pas aux maximums de mobilité thermique et de solubilité.

Introduction. — Il nous a paru intéressant d'étendre l'étude méthodique de l'électromigration de l'hydrogène dans le palladium, décrite

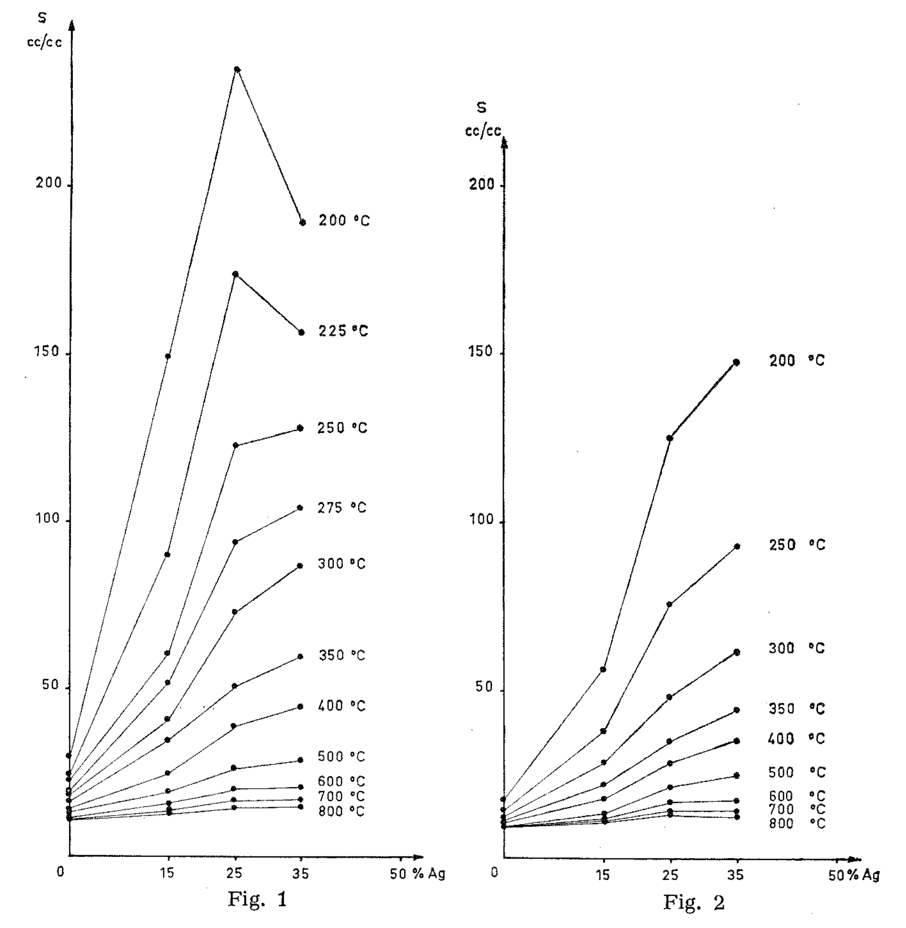


Fig. 1. — Solubilité de l'hydrogène dans les alliages palladium-argent.

Fig. 2. — Solubilité du deutérium dans les alliages palladium-argent.

dans des publications précédentes [(1) à (7)], à ses alliages avec l'argent, en la complétant par des mesures de solubilité.

Trois alliages, titrant respectivement Pd_{85}-Ag_{15}, Pd_{75}-Ag_{25}, Pd_{65}-Ag_{35} en masse, ont été élaborés par fusion directe des composants, au four à haute fréquence en creuset d'alumine frittée, puis tréfilés à froid.

Leur résistivité électrique a été mesurée entre 800 et 200°C. Un long recuit a été nécessaire pour obtenir des résultats reproductibles.

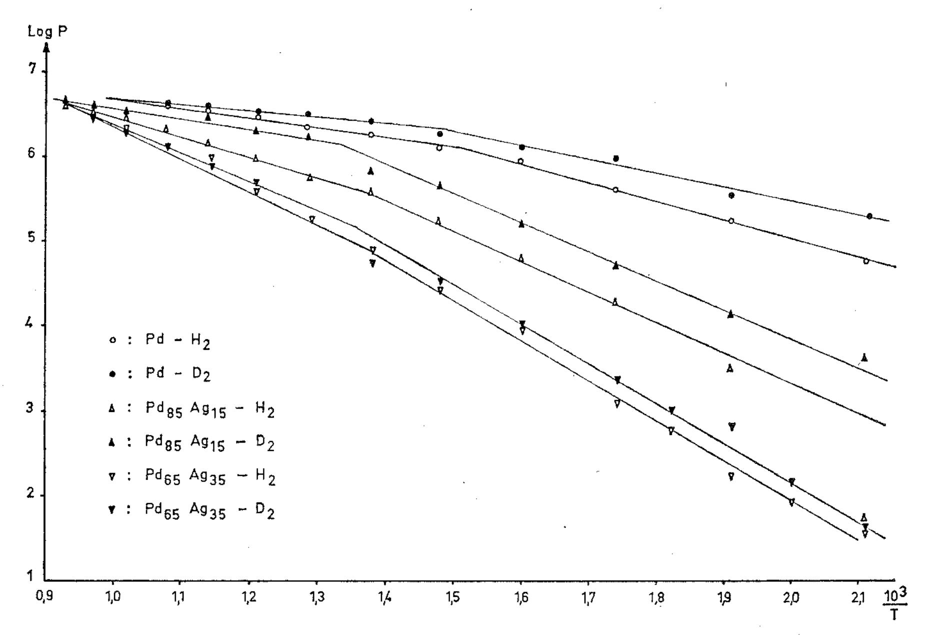


Fig. 3. — Logarithme de la pression en fonction de l'inverse de la température à composition constante.

SOLUBILITÉS. — Elles ont été déterminées par la technique de l'absorption directe à l'aide d'un voluménomètre à pression constante déjà décrit [(9), (11)].

La solubilité de l'hydrogène (*fig.* 1) présente un maximum très marqué pour l'alliage Pd_{75}-Ag_{25} au-dessous de 250°C; il se déplace vers les fortes

TABLEAU

	H_2 T > 350°C (kcal/mole)	H_2 T < 350°C (kcal/mole)	D_2 T > 350°C (kcal/mole)	D_2 T < 350°C (kcal/mole)
Pd	2,76	4,60	1,84	3,68
Pd_{85}-Ag_{15}	4,80	7,60	3,20	7,60
Pd_{75}-Ag_{25}	6,40	12,0	4,40	10,0
Pd_{65}-Ag_{35}	8,00	10,0	7,00	10,0

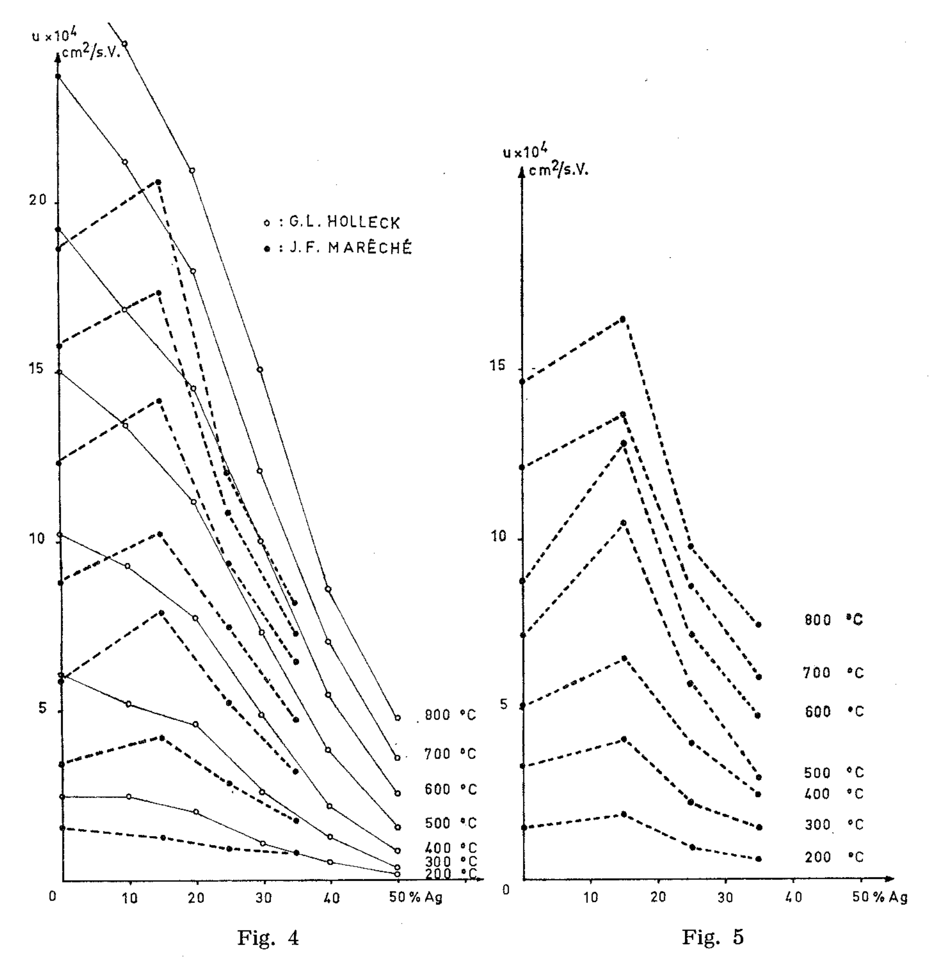


Fig. 4 Fig. 5

Fig. 4. — Mobilité de l'hydrogène en fonction du pourcentage en argent.

Fig. 5. — Mobilité du deutérium en fonction du pourcentage en argent.

concentrations en argent quand la température augmente. Ce maximum a déjà été signalé par différents auteurs à la température ambiante ([8]).

Pour le deutérium (*fig.* 2), la solubilité croît constamment avec le pourcentage en argent dans l'intervalle exploré. Cette différence notable de comportement des deux isotopes n'avait jamais été signalée.

Les courbes représentant le logarithme de la pression d'équilibre à composition constante en fonction de l'inverse de la température absolue, sont constituées de deux segments de droites qui se coupent pour une température voisine de 350°C (*fig.* 3). Il existe donc deux valeurs des enthalpies de solubilité en fonction de la température, la valeur de basse température étant la plus élevée.

Nos valeurs d'enthalpie de dissolution de l'hydrogène et du deutérium dans le palladium et les alliages au dessous de 350°C sont en bon accord avec celles obtenues par les autres auteurs à température peu élevée [(10) à (14)].

ÉLECTROMIGRATION. — La technique de A. Hérold a été utilisée (6). Le débit de gaz est sans hystérèse et constant dans le temps. Il suit le sens du courant dans le fil et il est proportionnel à son intensité de 0 à 1 A.

A 600°C, le débit est proportionnel à la racine carrée de la pression du gaz pour les trois alliages. La loi de Sieverts étant respectée pour les solubilités, on en conclut que l'ionisation est indépendante de la pression du gaz.

L'action de la température sur le débit a été étudiée entre 200 et 800°C.

Les figures 4 et 5 permettent de comparer les mobilités déduites de nos mesures et celles calculées à partir des coefficients de diffusion thermique de Holleck (10).

CONCLUSION. — Nos mesures font apparaître des différences notables entre les solubilités de l'hydrogène et du deutérium dans les alliages palladium-argent à température peu élevée.

L'existence de deux valeurs pour les enthalpies de dissolution pourrait être due à un changement de site des atomes en insertion au voisinage de 350°C, les sites octaédriques étant seuls occupés à température ambiante.

Les mobilités de l'hydrogène et du deutérium dissous dans ces alliages, obtenues par électromigration, montrent que le degré d'ionisation subit des variations non régulières en fonction du pourcentage d'argent. Une étude complète de ces systèmes est en cours.

(*) Séance du 18 septembre 1972.

(1) C. WAGNER et G. HELLER, *Z. Physik Chem.*, B, 46, 1940, p. 242.
(2) A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 806.
(3) J. KNAAK et W. EICHENAUER, *Z. Naturforsch.*, 23 A, n° 11, 1968, p. 1783.
(4) R. A. ORIANI et O. D. GONZALEZ, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 239, n° 7, 1967, p. 104.
(5) A. HÉROLD et J.-C. RAT, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 701.
(6) A. HÉROLD et J.-C. RAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1972, p. 80-86.
(7) A. HÉROLD, J. F. MARÊCHÉ et J.-C. RAT, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1736.
(8) A. SIEVERTS, F. JURISCH et METZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 92, 1915, p. 329.
(9) A. HÉROLD, M. COLIN, J. F. MARÊCHÉ et J.-C. RAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1972, p. 3061.
(10) G. L. HOLLECK, *J. Phys. Chem.*, 74, n° 3, 1970, p. 509-511.
(11) A. HÉROLD et J. F. MARÊCHÉ, *Congrès international sur l'hydrogène dans les métaux*, Paris, juin 1972.
(12) J. W. SIMONS et T. B. FLANAGAN, *J. Phys. Chem.*, 69, n° 10, 1965, p. 3581-3587.
(13) E. WICKE et G. NERNST, *Ber Bunsenges Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 224.
(14) R. G. HICKMAN, *J. Less Comon Metals*, 19, n° 4, 1969, p. 369-383.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex,*
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau type de structure cristalline pour les phases* AB_2O_6 : *le type tri*-$PbO_2\,\alpha$. Note (*) de MM. **Jean Galy** et **Jean Senegas**, transmise par M. Henri Moureu.

Un nouveau type de structure que les auteurs appellent le type tri-$PbO_2\,\alpha$, a été mis en évidence pour les phases AB_2O_6. Il dérive de la structure $PbO_2\,\alpha$ selon les relations : $a \# a_{PbO_2\beta}$, $b \# 3\,b_{PbO_2\alpha}$ et $c \# c_{PbO_2\alpha}$. Le prototype est la phase Fe_2WO_6 de paramètres $a = 4{,}576$ Å, $b = 16{,}766$ Å et $c = 4{,}967$ Å. Le groupe spatial est P *bcn*. La moitié des atomes de fer occupent les sites A, l'autre moitié, ainsi que les atomes de tungstène, les sites B de manière ordonnée.

Dans le cadre de recherches entreprises en collaboration avec Sten Andersson sur les types structuraux comportant un empilement hexagonal compact d'anions, nous nous sommes attachés plus particulièrement aux mécanismes de transformations structurales :

$$\text{rutile} \rightleftharpoons PbO_2\,\alpha \quad (^1),$$
$$Li_2ZrF_6 \rightleftharpoons \text{trirutile} \rightleftharpoons Na_2SiF_6 \quad (^2),$$

ainsi qu'aux problèmes de non-stœchiométrie par introduction de défauts de Wadsley ([3]). Plus récemment nous avons proposé des mécanismes concernant la transformation allotropique de $NiNb_2O_6$:

$$\text{columbite} \rightleftharpoons \text{rutile} \quad (^4).$$

La structure de type columbite AB_2O_6 dérive directement de la structure de type $PbO_2\,\alpha$, un ordre s'établissant entre cations A et B. Ceux-ci se répartissent selon des plans successifs entre les couches du réseau hexagonal compact d'atomes d'oxygène suivant une séquence OAOBOBOAOBOBOA (*fig.* 1).

Les relations entre les paramètres cristallins des structures $PbO_2\,\alpha$ et columbite AB_2O_6 sont les suivantes :

$$a_{\text{columbite}} \# 3\,a_{PbO_2\alpha},$$
$$b_{\text{columbite}} \# b_{PbO_2\alpha},$$
$$c_{\text{columbite}} \# c_{PbO_2\alpha}.$$

Utilisant les modes de représentation proposés par S. Andersson et J. Galy ([3]), il était possible d'imaginer une seconde structure ordonnée AB_2O_6 de type original et dérivant également de $PbO_2\,\alpha$. Les octaèdres constituant des chaînes à arêtes communes parallèles à l'axe *c* constitueraient des plans parallèles successifs perpendiculaires cette fois à l'axe *b* (*fig.* 2). Cette structure présente une certaine analogie avec la

structure trirutile, c'est la raison pour laquelle nous l'avons dénommée la structure tri-PbO_2 α. Les relations entre les paramètres des phases AB_2O_6 tri-PbO_2 α et PbO_2 α sont les suivantes :

$$a_{\text{tri-PbO}_2\alpha} \# a_{\text{PbO}_2\alpha},$$

$$b_{\text{tri-PbO}_2\alpha} \# 3\, b_{\text{PbO}_2\alpha},$$

$$c_{\text{tri-PbO}_2\alpha} \# c_{\text{PbO}_2\alpha}.$$

La structure proposée correspond à une maille orthorhombique. Les éléments de symétrie sont :

— un plan de glissement *b* perpendiculaire à O *x*;
— un plan de glissement *c* perpendiculaire à O *y*;
— un plan de glissement *n* perpendiculaire à O *z*.

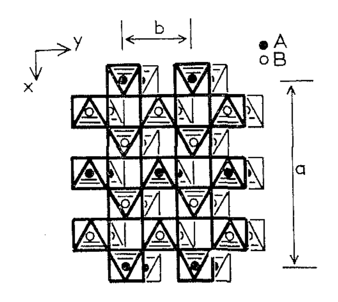


Fig. 1

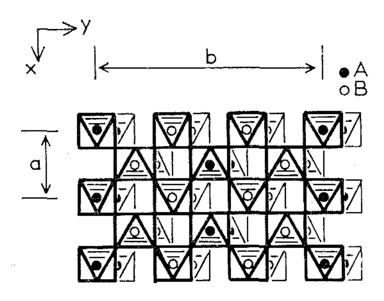


Fig. 2

Cet ensemble correspond au groupe spatial P *bcn* (qui est également celui de PbO_2 α et de la columbite). Les paramètres théoriques d'une telle maille, compte tenu de la taille des oxygènes [$r_{O^{2-}} = 1{,}40$ Å ([5])], sont donnés au tableau et comparés avec ceux de la variété haute pression du rutile TiO_2II ([6]) (structure PbO_2 α) et de la columbite $NiNb_2O_6$ ([4]).

Nous avons préparé et étudié une phase Fe_2WO_6 qui correspond effectivement à la nouvelle structure proposée.

TABLEAU

	TiO_2 II (6)	$NiNb_2O_6$ (4)	AB_2O_6 tri-PbO_2 α	Fe_2WO_6
a (Å)	4,515	14,018	4,57	4,576
b (Å)	5,497	5,678	16,80	16,766
c (Å)	4,939	5,024	4,85	4,967
Groupe spatial	P *bcn*	P *bcn*	P *bcn*	P *bcn*

TRAVAUX ANTÉRIEURS. — En 1962 G. Bayer (7) effectuait la synthèse de Fe_2WO_6 et lui attribuait une structure analogue à celle de la columbite naturelle (Fe, Mn) Nb_2O_6. Il proposait les paramètres suivants : $a = 13{,}75$ Å, $b = 5{,}57$ Å et $c = 4{,}97$ Å. Cependant un certain nombre de raies du spectre de poudre ne pouvaient être indexées. En 1966 V. K. Trunov et L. M. Kovba (8) proposèrent de nouveaux paramètres : $a = 4{,}566$ Å, $b = 16{,}72$ Å et $c = 4{,}954$ Å, mais ne suggéraient aucun groupe spatial. L'accord entre ces paramètres et ceux que nous pouvions attendre pour une phase de type tri-PbO_2 α nous a incités à reprendre l'étude structurale de Fe_2WO_6.

SYNTHÈSE ET ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Fe_2WO_6 s'obtient à partir d'un mélange stœchiométrique d'oxydes Fe_2O_3 et WO_3, chauffé pendant 24 h, à 850°C en tube scellé d'or. Les paramètres, affinés par une méthode de moindres carrés, sont les suivants : $a = 4{,}576 \pm 0{,}002$ Å, $b = 16{,}766 \pm 0{,}005$ Å et $c = 4{,}967 \pm 0{,}002$ Å. Ils sont en bon accord avec ceux de V. K. Trunov et L. M. Kovba. Les indices *h k l* obéissent aux règles d'extinction du groupe spatial P *bcn*. La densité mesurée ($d_{exp} = 6{,}70 \pm 0{,}05$) implique quatre motifs Fe_2WO_6 par maille ($d_x = 6{,}82$). Fe_2WO_6 comporte un point de fusion non congruente à 1130°C.

STRUCTURE DE Fe_2WO_6. — Un monocristal de Fe_2WO_6 a été préparé par transport en phase gazeuse au service de cristallogénèse du laboratoire, l'agent de transport est le chlore. L'étude radiocristallographique menée à l'aide d'une chambre de Weissenberg (rayonnement CuK_α) confirme les paramètres et le groupe spatial proposés.

La détermination de la structure confirme le modèle structural suggéré. Le coefficient de reliabilité pour 509 réflexions *h k l* est : $R = 0{,}065$. Fe_2WO_6 cristallise avec la structure tri-PbO_2 α avec les répartitions cationiques suivantes :

— un atome de fer en sites A;

— un atome de fer et un atome de tungstène en sites B de manière ordonnée.

Il est donc raisonnable d'écrire la formule de Fe_2WO_6 sous la forme : Fe [FeW] O_6. La structure, ainsi que les relations entre structure et propriétés physiques de Fe_2WO_6, feront l'objet d'un mémoire détaillé dans une revue spécialisée.

(*) Séance du 18 septembre 1972.

(1) S. Andersson et J. Galy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1065.
(2) J. Galy et S. Andersson, *J. Sol. State Chem.*, 3, 1971, p. 525.
(3) S. Andersson et J. Galy, *J. Sol. State Chem.*, 1, 1970, p. 576.
(4) J. Senegas et J. Galy, *J. Sol. State Chem.* (à paraître).
(5) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.
(6) F. Dachille, P. Y. Simons et R. Roy, *Amer. Miner.*, 53, 1968, p. 1929.
(7) G. Bayer, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 39, 1962, p. 535.
(8) V. K. Trunov et L. M. Kovra, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 2 (1), 1966, p. 151.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I
associé au C. N. R. S.,
33405 *Talence*,
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation du diméthyl-2.7 benzobithiazole-(1.2-6.5) et du diméthyl-2.5 benzobithiazole-(1.2-3.4). Synthèse de leurs sels d'ammonium quaternaires.* Note(*) de MM. **Patrice Méheux**, **Pierre Lochon** et **Jean Néel**, transmise par M. Georges Champetier.

On est parvenu à synthétiser, avec un rendement satisfaisant, deux diméthylbenzobithiazoles angulaires isomères. Par réaction ultérieure avec le sulfate diméthylique, ils ont été quaternisés uni ou bilatéralement selon le solvant utilisé pour effectuer cette dernière transformation.

1. Introduction. — On sait [1] qu'il est difficile de préparer avec un rendement convenable les diméthylbenzobithiazoles angulaires de formule (I) et (II).

(I) (II)

(I) Diméthyl-2.7 benzobithiazole-(1.2-6.5), F 101°C;
(II) Diméthyl-2.5 benzobithiazole-(1.2-3.4), F 106°C.

Nous sommes parvenus à accroître notablement ce rendement en utilisant, comme produits de départ, les aminothiocyanates (I *a*) et (II *a*).

(I *a*) (II *a*)

En effet, le groupe SCN peut être aisément remplacé par une fonction thiophénol en traitant par un sulfure alcalin et la structure est finalement cyclisée par action de l'anhydride acétique.

2. Préparation des thiocyanates intermédiaires (I *a*) *et* (II *a*). — Dans une récente publication [2], Kiprianov et coll. signalent qu'ils ont obtenu le composé (I *a*) mais ils n'en donnent aucune description précise. De même on trouve, dans des mémoires de Grandolini et coll. [[3], [4]],

la mention d'un dérivé qui résulte de la thiocyanation de l'amino-6 benzothiazole, en milieu acétique, sous l'action de la dichlorurée et du thiocyanate d'ammonium.

En ce qui concerne le second intermédiaire, il ne semble pas que (II *a*) ait été isolé jusqu'à prèsent. En effet, la thiocyanation de l'amino-5 méthyl-2 benzothiazole s'accompagne d'une cyclisation spontanée ([5]) qui conduit directement au benzobithiazole (III).

S
C—Me
N
N
C—S
H_2N

(III)

(III) Amino-5 méthyl-2 benzobithiazole-(1.2-3.4).

L'originalité de la méthode que nous avons mise au point consiste à effectuer la thiocyanation des aminobenzothiazoles par action du thiocyanogène moléculaire ([6]). Celui-ci est créé *in situ* en utilisant un mélange de brome et d'un thiocyanate alcalin. On opère en solution dans le méthanol à une température suffisamment basse pour éviter la cyclisation du rhodanide en aminobenzothiazole.

Amino-5 benzothiazole + Br_2 + 2 KSCN → (I *a*), HSCN + 2 KBr,
Amino-6 benzothiazole + Br_2 + 2 KSCN → (II*a*), HSCN + 2 KBr.

C'est ainsi que le dérivé (1 *a*) a été préparé à — 10°C avec un rendement de 80 % (F 150°C après recristallisation dans l'éther).

De même, nous avons synthétisé (II *a*) en opérant à — 15°C (Rdt 75 %, F 163°C après recristallisation dans l'éther).

3. Préparation et propriétés des benzobithiazoles (I) et (II). — On obtient les benzobithiazoles (I) et (II) à partir des intermédiaires (I *a*) et (II *a*) en traitant ceux-ci successivement par le sulfure de sodium puis par l'anhydride acétique.

(I *a*) → (I) (Rdt 70 %), (II *a*) → (II) (Rdt 65 %)

Les composés (I) et (II) ainsi préparés ont des propriétés physiques identiques à celles des réactifs qui sont synthétisés par les procédés antérieurement connus dont les rendements sont très faibles [([2]), ([7])].

Nous avons reproduit sur ces nouveaux benzobithiazoles des réactions de quaternisation analogues à celles que nous avions précédemment effectuées ([8]) sur des isomères de structure plus symétrique comme (IV).

Suivant les conditions opératoires, on obtient un sel quaternisé uni ou bilatéralement. La nature du solvant utilisé comme milieu réactionnel est particulièrement importante. C'est ainsi que le biméthylsulfate de l'isomère (IV) peut être préparé avec un bon rendement en opérant à

(IV)

(IV) Diméthyl-2.6 benzobithiazole-(1.2-5.4).

l'ébullition dans le tétrachloréthane. Au contraire, pour synthétiser le dérivé correspondant aux bibenzothiazoles (I) et (II), il est préférable d'opérer dans l'anisole.

Nous rapportons ci-après les caractéristiques de plusieurs de ces sels qui ont pu être préparés avec un rendement satisfaisant.

— *Structure à un seul site ammonium quaternaire :*

— Méthylsulfate de triméthyl-2.3.7 benzothiazole-(6.5) thiazolium-(1.2) : Une réaction conduite dans le cyclohexane permet de l'obtenir avec un rendement de 60 %. Il se présente sous la forme d'aiguilles incolores qui fondent à 212°C (après recristallisation dans l'éthanol).

Analyse : $C_{12}H_{14}S_3O_4N_2$, calculé %, C 41,62; N 8,09; trouvé %, C 41,09; N 8,26.

— Méthylsulfate de triméthyl-2.3.5 benzothiazole-(3.4) thiazolium-(1.2) : Ce composé est préparé dans les mêmes conditions que le précédent. Paillettes incolores. Rdt 65 %. F 226°C (recristallisé dans l'éthanol).

Analyse : $C_{12}H_{14}S_3O_4N_2$, calculé %, C 41,62; N 8,09; S 27,75; trouvé %, C 41,42; N 7,98; S 27,76.

— *Structures à deux sites ammonium quaternaire :*

— Biméthylsulfate de tétraméthyl-2.3-6.7 benzobithiazolium-(1.2-6.5) : On quaternise bilatéralement l'isomère (I) en opérant à l'ébullition dans l'anisole. Rdt 75 %. Paillettes incolores ou légèrement bleutées. F 224°C (recristallisé dans l'éthanol).

Analyse : $C_{14}H_{20}S_4O_8N_2$, calculé %, C 35,59; N 5,93; S 27,12; trouvé %, C 35,72; N 5,94; S 27,09.

— Biméthylsulfate de tétraméthyl-2.3-4.5 benzothiazolium-(1.2-3.4) : On traite l'isomère (II) de la même façon que précédemment. Rdt 80 %. F 247°C (EtOH).

Analyse : $C_{14}H_{20}S_4O_8N_2$, calculé %, S 27,12; trouvé %, S 26,89.

(*) Séance du 17 juillet 1972.

(1) P. MÉHEUX, *Thèse de Doctorat*, Nancy, 1968.
(2) A. I. KIPRIANOV et F. A. MIKHAILENKO, *Khim. Heterotskil. Soedin.*, n° 2, 1967, p. 270.
(3) G. GRANDOLINI, A. MARTANI, A. RICCI et N. CAGNOLI BELLANTA, *Gazz. Chim. Ital.*, 58, 1968, p. 91.
(4) G. GRANDOLINI, A. MARTANI et A. FRAVOLINI, *Gazz. Chim. Ital.*, 58, 1968, p. 1248.
(5) G. GRANDOLINI, A. RICCI, A. MARTANI et T. MEZZETTI, *J. Heterocyclic Chem.*, 3, 1966, p. 299.
(6) A. BOUANANE, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Nancy, 1971.
(7) F. FINZI et G. GRANDOLINI, *Gazz. chim. Ital.*, 89, 1959, p. 2555.
(8) P. LOCHON, P. MÉHEUX et J. NÉEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4387.

Laboratoire
de Chimie-Physique macromoléculaire,
C. N. R. S., E. R. A. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérie de type E-Z de quelques arylidène épicamphres.* Note (*) de MM. **Francis Labruyère** et **Charles Bertrand**, transmise par M. Georges Champetier.

Une isomérie du type E-Z a été mise en évidence pour les arilydène épicamphres, contrairement au cas des dérivés analogues du camphre où un seul des isomères a été isolé, en raison d'un environnement différent.

Dans une précédente étude nous avons pu montrer l'identité de configuration (type E) des arylidènes dérivés du camphre [1] et de l'épicamphre [2].

Une étude plus poussée et des conditions expérimentales différentes nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'un deuxième isomère de type Z, jusqu'ici inconnu dans le cas du camphre.

(E) O H Cl

(Z) O Cl H

La synthèse de ces arylidène épicamphres a été réalisée en faisant réagir divers aldéhydes aromatiques sur le dérivé sodé de l'épicamphre [2]. Aucune trace de ce type d'isomérie n'a pu être décelée dans le cas du benzylidène épicamphre. Dans le cas des dérivés ortho et para-chlorés les deux isomères ont été isolés avec des rendements différents suivant les cas. Leur difficile séparation a été possible après de nombreuses cristallisations fractionnées dans l'éthanol. Les dérivés du type Z ont l'aspect de cristaux légèrement teintés en jaune. Leur rendement varie de 80 % dans le cas du para-chlorobenzylidène épicamphre à 10 % dans le cas de l'ortho-chlorobenzylidène épicamphre. Ces produits ont fourni des résultats analytiques correspondant à la formule $C_{17}H_{19}OCl$ à $\pm$ 0,2 % et présentent les constantes suivantes :

	F (°C)	$[\alpha]_D^{20}$ (dioxanne)
I. *o*-chlorobenzylidène épicamphre..............	85	—191
II. *p*-chlorobenzylidène épicamphre..............	160	—227

Les spectres d'absorption dans l'infrarouge et l'ultraviolet nous permettent d'affirmer que nous avons affaire à des produits présentant un effet de

conjugaison plus important que les produits de configuration (E) qui se traduit par un effet bathochrome observé pour les fréquences de vibration $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$.

TABLEAU I (*)

	Ultraviolet (dioxanne)				Ultraviolet (éthanol)		Infrarouge (CCl_4)	
	$n \to \pi^*$		$\pi \to \pi^*$		$\pi \to \pi^*$			
	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
I (E)...........	343	87	263	9 000	266	8 500	1740	1660
II (E)...........	342	162	280	17 750	283	16 000	1732	1644
I (Z)...........	368	290	281	10 500	284	9 000	1724	1628
II (Z)...........	368	450	300	21 500	302	19 500	1720	1618

(*) λ en nm; ν en cm^{-1}.

Les résultats obtenus *en spectrométrie de résonance magnétique nucléaire* sont encore en accord avec la forme (Z). Le spectre présente en effet dans le cas du para-chlorobenzylidène épicamphre II (Z) :

— un signal à $6{,}2.10^{-6}$ d'intensité I = 1 H attribuable au proton méthylénique;

— un groupe de signaux situé entre 7,1 et $7{,}9.10^{-6}$ d'intensité I = 4 H correspondant aux quatre protons aromatiques.

On voit que le proton méthylénique, moins déblindé que dans le cas de la configuration (E), se déplace vers les champs forts et s'écarte ainsi nettement du massif des protons aromatiques.

En comparant différents spectres de RMN, il est intéressant de remarquer les déplacements subis par le signal du méthyl-10 qui se situe à :

— 1.10^{-6} pour l'épicamphre;

— $0{,}95.10^{-6}$ pour le para-chlorobenzylidène épicamphre (E);

— $1{,}15.10^{-6}$ pour le para-chlorobenzylidène épicamphre (Z).

On constate donc que le déplacement du signal du méthyl-10 vers les champs forts pour la configuration de type (E) traduit l'effet d'anisotropie positive du noyau phényle sur le méthyl-10. Dans le cas des isomères du type (Z), cet effet de blindage du méthyl-10 disparaissant par suite de l'éloignement du noyau phényle, on constate un déplacement vers les champs plus faibles, soit $1{,}15.10^{-6}$.

Une étude comparative du *moment dipolaire* des deux formes (E) et (Z) dans le cas du benzylidène parachloré a pu nous apporter très clairement une information complémentaire sur l'existence de ces deux isomères.

Les différentes mesures ont été effectuées à 25°C dans le benzène en utilisant la formule de Debye :

$$\mu = 0{,}01281 \sqrt{(P_{2\infty} - R_{MD})\,T}.$$

Dans cette relation la polarisation moléculaire pour une dilution infinie est évaluée par l'extrapolation proposée par Halverstadt et Kumler ([4]).

La réfraction moléculaire R_{MD} a été calculée à partir des incréments des liaisons ou des atomes.

TABLEAU II

p-chlorobenzylidène épicamphre II (E)			*p*-chlorobenzylidène épicamphre II (Z)		
ω_2	$\Delta\varepsilon$	ΔV	ω_2	$\Delta\varepsilon$	ΔV
0,004 556	0,015 078	0,001 09	0,004 575	0,035 742	0,001 09
0,005 931	0,020 58	0,001 25	0,006 846	0,052 87	0,001 48
0,007 567	0,027 678	0,001 90	0,009 135	0,070 56	0,001 88
–	–	–	0,011 42	0,086 68	0,002 99
$\alpha = 3{,}47$, $\beta = 0{,}233$			$\alpha = 7{,}74$, $\beta = 0{,}230$		
$P_2 = 252{,}54$ ml, $R_{MD} = 81{,}21$ ml			$P_2 = 472{,}68$ ml, $R_{MD} = 81{,}21$ ml		
$\mu = 2{,}88 \pm 0{,}03$ D			$\mu = 4{,}36 \pm 0{,}04$ D		

On constate que ces résultats expérimentaux sont en accord avec les valeurs calculées ([3]) ci-dessous, correspondant aux deux configurations E et Z proposées :

II (E)

$\mu_{\text{calculé}} = 2{,}59$ D.

II (Z)

$\mu_{\text{calculé}} = 4{,}55$ D.

Les résultats du *dichroïsme circulaire* sont rassemblés dans le tableau III.

Nous constatons un effet Cotton négatif pour la bande $n \to \pi^*$ dans le cas de ces produits. La transition $\pi \to \pi^*$ du système C=C—C=O

présente un effet Cotton négatif moins intense que dans le cas des produits de structure (E). Ceci montre que le système conjugué est toujours déformé suivant une hélice gauche mais de façon moins intense.

TABLEAU III

	$n \rightarrow \pi^*$ (dioxanne)		$\pi \rightarrow \pi^*$ (dioxanne)		$\pi \rightarrow \pi^*$ (éthanol)	
	λ_{max}	$\Delta\varepsilon$	λ_{max}	$\Delta\varepsilon$	λ_{max}	$\Delta\varepsilon$
I (E) : *o*-chlorobenzylidène épicamphre.	358	+0,83	260	—41,2	264	—26,5
II (E) : *p*-chlorobenzylidène épicamphre.	359 348	+1,68 +1,57	278	—41,2	283	—37,5
I (Z) : *o*-chlorobenzylidène épicamphre.	371	—1,05	280	—11,25	285	—7,5
II (Z) : *p*-chlorobenzylidène épicamphre.	370 389	—1,68 —1,50	297	—11,25	288	—9,37

Ceci confirme le fait que l'effet de conjugaison de ces dérivés est plus important, le système C=C—φ étant certainement plus voisin de la coplanéité par suite d'un encombrement moindre.

Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence l'existence d'une deuxième configuration possible pour les arylidène épicamphres. Dans le cas du camphre, seuls les dérivés du type E avaient été décelés par suite d'une configuration nettement préférentielle (éloignement maximal des groupements phényle et carbonyle). Au contraire, dans le cas des dérivés de l'épicamphre deux configurations sont possibles car le noyau phényle peut être situé au voisinage de deux groupements stériquement comparables. Ceci permet d'envisager l'existence simultanée des deux isomères E et Z.

(*) Séance du 18 septembre 1972.

(1) J. SOTIROPOULOS et P. BEDOS, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1392.
(2) F. LABRUYÈRE et CH. BERTRAND, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 664.
(3) J. SOTIROPOULOS, P. BEDOS, Mme D. MERMILLOD-BLARDET et P. MAURET, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 5.
(4) I. F. HALVERSTADT et W. D. KUMLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.

Laboratoire de Chimie des Terpènes,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse,*
Haute-Garonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de Diels-Alder à partir de vinylogues de thioamides.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Pradère** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

Les vinylogues de thioamides Ar—CS—CH=C(—)—NRR réagissent avec les diénophiles usuels conduisant aux composés de cycloaddition : amino-4 dihydro-2.3 4 H-thio-1 pyrannes substitués ou de cycloaddition suivie d'élimination de l'amine : 2 H-thio-1 pyrannes substitués.

L'un de nous, en collaboration avec J. C. Meslin ([1]), a décrit antérieurement des réactions de cycloaddition-1.4/élimination effectuées sur les vinylogues de thioamides. Ainsi le cétène et les chlorures des acides phénylacétiques conduisent aux 2 H-thio-1 pyrannones-2, les arylbromométhylcétones fournissent les acyl-2 thiophènes.

Ar–CS–CH=CH–N< —(CH_2CO ou $Ar'CH_2COCl$)→ 2 H-thiopyrannone (Ar, S, O, H(ou Ar'))

Ar–CS–CH=CH–N< —($Ar'COCH_2Br$)→ thiophène (Ar, S, COAr')

De même, les vinylogues de thioamides Ar—CS—CH=CR_4—NRR (I) réagissent avec les diénophiles usuels CHR_2=CHR_3 conduisant aux composés de cycloaddition sur le soufre et le carbone en α de l'azote : amino-4 dihydro-2.3 4 H-thio-1 pyrannes substitués (II) ou de cycloaddition suivie d'élimination de l'amine : 2 H-thio-1 pyrannes substitués (III) :

Ar–CS–CH=CR_4–NRR + CHR_2=CHR_3 (I) → (II) (R4, NRR, H, R3, H, Ar, S, R2)

—(–HNRR)→ (III) (R4, R3, H, Ar, S, R2)

On chauffe sous reflux et agitation 0,01 mole de vinylogue de thioamide et de 0,01 à 0,015 mole de diénophile en solution dans 5 cm^3 de benzène.

La marche des réactions est suivie par chromatographie sur plaque. En fin de réaction, la solution benzénique est chromatographiée sur colonne d'alumine neutre désactivée par 5 % d'eau (éluant : benzène). On termine la purification du dihydrothiopyranne ou du thiopyranne par cristallisation dans l'éthanol puis dans l'éther de pétrole.

TABLEAU I

Amino-4 aryl-6 dihydro-2.3 4 H-thio-1 pyrannes

H NRR H R3 Ar S

(II)

R_3	NRR	Ar	Formule brute	F (°C)	Rdt (%)
$COOC_2H_5$...	$N(CH_2)_5$	p-BrC_6H_4	$C_{19}H_{24}BrNO_2S$	94-97	44
CN.........	»	»	$C_{17}H_{19}BrN_2S$	110-112	38
	$N(C_2H_5)_2$	»	$C_{16}H_{19}BrN_2S$	79-80	56
	$N(CH_2)_5$	p-ClC_6H_4	$C_{17}H_{19}ClN_2S$	107-111	42
	$N(CH_2)_4$	»	$C_{16}H_{17}ClN_2S$	128-131	28

TABLEAU II

Aryl-6 2 H-thio-1 pyrannes

R3 H Ar S R2

(III)

R_2	R_3	Ar	Formule brute	F (°C)	Rdt (%)
H..........	CN	C_6H_5	$C_{12}H_9NS$	107-108	15
	$COCH_3$	»	$C_{13}H_{12}OS$	78-79	37
	CHO	p-$CH_3OC_6H_4$	$C_{13}H_{12}O_2S$	90-92	20
	$COCH_3$	»	$C_{14}H_{14}O_2S$	102-104	27
	$COOC_2H_5$	»	$C_{15}H_{16}O_3S$	69-72	15
	CN	»	$C_{13}H_{11}NOS$	125-128	21
CH_3........	CHO	»	$C_{14}H_{14}O_2S$	80	45
C_6H_5.......	CHO	»	$C_{19}H_{16}O_2S$	115-117	20
H..........	$COCH_3$	p-BrC_6H_4	$C_{13}H_{11}BrOS$	132-134	61
C_6H_5.......	CHO	p-BrC_6H_4	$C_{18}H_{13}BrOS$	147-149	34
H..........	$COCH_3$	p-ClC_6H_4	$C_{13}H_{11}ClOS$	103-106	24
	CN	»	$C_{12}H_8ClNS$	95-97	24
C_6H_5.......	CHO	»	$C_{18}H_{13}ClOS$	158-160	18

Les renseignements relatifs aux amino-4 dihydro-2.3 4 H-thiopyrannes sont rassemblés dans le tableau I et ceux relatifs aux 2 H-thiopyrannes dans le tableau II. Les exemples décrits conduisent, dans les conditions de l'expérience, à peu près exclusivement, soit au composé (II), soit au composé (III). Avec $R_2 = H$, $R_3 = CN$, $R_4 = H$, NRR = pipéridino, Ar = p-$CH_3C_6H_4$ nous obtenons le mélange de (II) et de (III) : 75 % de (II) et 25 % de (III). Nous poursuivons notre étude afin de déterminer les conditions expérimentales donnant sélectivement (II) ou (III) et permettant la conversion (II) → (III).

Cyano-3 diphényl-4.6 2 H-thio-1 pyranne : cristaux jaune d'or, F 133-134°C, Rdt 34 %.

Analyse : $C_{18}H_{13}NS$, calculé %, C 78,50; H 4,75; N 5,08; S 11,64; trouvé %, C 78,50; H 4,65; N 5,00; S 11,78.

Spectre de RMN du N, N-diéthylamino-4 *p*-bromophényl-6 cyano-3 dihydro-2.3 4 H-thio-1 pyranne :

La partie ABMX du spectre n'étant pas analysable au premier ordre, nous nous bornerons aux renseignements suivants : $1,09.10^{-6}$, triplet, J = 6,8 Hz : 6 H des 2 CH_3 (amine); $2,67.10^{-6}$, quartet, J = 6,8 Hz : 4 H des 2 CH_2 (amine); $3,83.10^{-6}$, multiplet, $J_{H_3-H_4} = 8,8$ Hz : H en position 4; $5,90.10^{-6}$, doublet, $J_{H_4-H_5} = 3,4$ Hz : H en position 5; 7,31 et $7,44.10^{-6}$, système A_2B_2, J = 8,8 Hz : 4 H du bromophényle.

Spectres de RMN des aryl-6 2 H-thio-1 pyrannes :

3,49 à $3,70.10^{-6}$, doublet, $J_{CH_2-H_3} = 0,8$ Hz : 2 H en position 2 ; 6,56 à $6,67.10^{-6}$, doublet, $J_{H_4-H_5} = 6,5$ à 6,8 Hz : H en position 5; 6,84 à $7,25.10^{-6}$ triplet dédoublé : H en position 4.

Les spectres de RMN ont été enregistrés à partir de solutions de (II) et de (III) dans le deutériochloroforme. Le tétraméthylsilane sert de référence interne.

Perchlorate de *p*-anisyl-6 cyano-3 thio-1 pyrylium : obtenu en traitant le 2 H-thio-1 pyranne correspondant par le perchlorate de triphénylméthyle. Cristaux mordorés, F 183-187°C.

Analyse : $C_{13}H_{10}ClNO_5S$, calculé %, C 47,63; H 3,07; S 9,78 ; trouvé %, C 47,74; H 2,97; S 9,35.

Spectre de RMN :

H_4 H_5 CN $p-CH_3OC_6H_4$ S + H_2

4,04.10^{-6}, singulet : 3 H de CH_3O; 7,23 et 8,12.10^{-6}, système A_2B_2, J = 9 Hz : 4 H du *p*-anisyle; 8,77.10^{-6}, doublet de doublet, $J_{H_2-H_4} = 1,4$ Hz, $J_{H_4-H_5} = 9,1$ Hz : H en position 4; 8,93.10^{-6}, doublet : H en position 5 ; 9,85.10^{-6}, doublet : H en position 2.

(*) Séance du 4 septembre 1972.

(1) J. C. Meslin et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 148; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2517.

Laboratoire de Chimie organique II,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44000 *Nantes,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de bromo-7 pyrido-[2.3-b] pyrazines.*
Note (*) de Mlle **Nicole Vinot** et M. **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

Les α-dicétones, traitées par la bromo-5 diamino-2.3 pyridine, conduisent aux bromo-7 pyrido-[2.3-b] pyrazines disubstituées en 2.3.

Le mode d'accès le plus simple aux pyrido-[2.3-*b*] pyrazines consiste en la condensation d'α-dicétones avec les diamino-2.3 pyridines substituées ou non ([1]). La bromo-5 diamino-2.3 pyridine ayant fait l'objet de peu d'études ([2]), nous avons envisagé l'action des benziles, du diacétyle et de la phényl-1 propanedione-1.2 sur cette diamine, dans le but de préparer des bromo-7 pyrido-[2.3-*b*] pyrazines.

1. Condensation des benziles. — En portant 3 h au reflux, des quantités équimoléculaires de dicétone et de diamine, dans le mélange 25 % d'acide acétique, 75 % d'alcool, nous obtenons, avec des rendements de l'ordre de 80 %, les pyrido-[2.3-*b*] pyrazines correspondantes, **2** :

R—C₆H₄—CO—CO—C₆H₄—R + **1** (bromo-5 diamino-2.3 pyridine: Br, NH_2, NH_2, N) → **2** (bromo-7 di(R-phényl)-2.3 pyrido-[2.3-b] pyrazine)

R..............	H	OCH_3	Cl	NO_2
Rdt (%)........	86	87	77	80
F (°C)..........	155 (décomp.)	132	244 (décomp.)	256 (décomp.)

Nous pouvons remarquer que le comportement de l'amine **1** vis-à-vis des benziles est différent de celui du diméthyl-1.3 diamino-4.5 uracile qui ne se condense pas avec les dichloro-4.4′ et dinitro-4.4′ benziles ([2]).

2. Condensation avec le diacétyle. — En opérant dans l'alcool, à froid, on isole un produit pur (F 150°, décomp.), avec un rendement de 70 %, de façon reproductible. En procédant selon les données de

Petrov et Saper [3] la réaction conduit à des résultats beaucoup moins bons que ceux énoncés par ces auteurs et le composé obtenu est difficilement purifiable.

3. Condensation avec la phényl-1 propanedione-1.2. — L'action de la bromo-5 diamino-2.3 pyridine sur la phényl-1 propanedione-1.2 donne un mélange des deux isomères **3** et **4**, aisément séparables.

C_6H_5—CO—CO—CH_3 + Br, NH_2, N, NH_2

→ Br, N, CH_3, N, N, C_6H_5 + Br, N, C_6H_5, N, N, CH_3

3 **4**

En opérant comme dans le cas du diacétyle, on isole un composé insoluble dans l'alcool à froid (F 150°) qui constitue 30 à 40 % du mélange. Le deuxième isomère (F 102°) est difficilement purifié par recristallisation dans l'éther de pétrole. La structure exacte de ces deux isomères n'a pu être déterminée jusqu'à présent. En effet le spectre de RMN du mélange nous indique bien la présence de deux couples de doublets, dans la région des protons pyridiniques, mais qui ne permettent pas de déterminer la position des groupements phényle et méthyle de chaque isomère. Une étude de la structure de ces composés par voie chimique est en cours. Le rendement global de la condensation est de 50-60 %.

4. Cas de la diphényl-2.3 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine. — La diphényl-2.3 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine a été préparée par action de la diamino-2.3 pyridine sur le benzile [4] mais les auteurs sont très discrets sur les conditions opératoires. La bromo-5 diamino-2.3 pyridine constituant un intermédiaire dans la préparation classique de la diamino-2.3 pyridine, il nous a semblé intéressant de savoir quelle serait, à partir du benzile, la voie d'accès la plus aisée à la diphényl-2.3 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine; condensation soit avec la diamino-2.3 pyridine, soit avec la bromo-5 diamino-2.3 pyridine, suivie de réduction du dérivé halogéné formé.

Alors que la réduction de la bromo-5 diamino-2.3 pyridine est réalisable [5], nous avons constaté que celle de la bromo-7 diphényl-2.3 pyrido-[2.3-*b*] pyrazine ne se faisait pas, dans les mêmes conditions.

La diphényl-2.3 pyridopyrazine ne peut donc être obtenue que par condensation directe. En nous plaçant dans les conditions décrites à propos de la bromo-5 diaminopyridine, nous avons pu obtenir la diphényl-2.3 pyridopyrazine (F 144°) avec un rendement de 80 %.

En conclusion, les pyrido-[2.3-*b*] pyrazines alkylées ou arylées en 2 et 3 peuvent être obtenues très régulièrement; l'étude de leurs propriétés chimiques et spectrales sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 11 septembre 1972.

(1) A. E. Tschitschibabin et A. W. Kirsanon, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 60, 1927, p. 766; M. Israël et A. R. Day, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1455; C. L. Lesse et Rydon, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 303.

(2) N. Vinot (à paraître).

(3) V. Petrov et J. Saper, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1389.

(4) S. Bodforss, *Liebig's Annalen*, 676, 1964, p. 136.

(5) *Org. Synth.*, 44, 1964, p. 34.

Université de Paris VI,
Laboratoire
de Chimie organique
structurale
et Laboratoire de Chimie XIV,
Bât. F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation de l'α-diméthylaminotétrahydropyranne pour la substitution de corps à hydrogène mobile.* Note (*) de MM. Charles Glacet, Michel Lagrenée et Guy Adrian, présentée par M. Henri Normant.

L'α-diméthylaminotétrahydropyranne permet de remplacer par le radical α-tétrahydropyrannyle, l'hydrogène mobile de dérivés nitrés, de composés à méthylène actif ou de cétones. Les méthylcétones sont substituées sur le carbone 1.

Les α-aminotétrahydropyrannes, en particulier l'α-diméthylaminotétrahydropyranne, sont d'excellents agents de tétrahydropyrannylation à l'azote des amines ([1]) et des amides ([2]). Ils sont moins fragiles et moins sensibles à l'empêchement stérique que l'α-hydroxytétrahydropyranne. Nous avons vérifié qu'ils permettent de remplacer par le radical α-tétrahydropyrannyle un hydrogène fonctionnel d'un dérivé nitré, d'un composé à méthylène actif ou un hydrogène en α d'une fonction cétone. Les rendements sont plus élevés que lorsque l'on utilise l'α-hydroxytétrahydropyranne comme réactif; les méthylcétones sont substituées sur le carbone primaire.

Le milieu réactionnel étant basique il est peu probable que la réaction fasse intervenir le carbocation-oxonium formé par dissociation de l'ion tétrahydropyrannylammonium. Nous avons d'ailleurs vérifié que la décomposition de l'iodure de triméthyltétrahydropyrannyl ammonium en présence d'un composé à méthylène actif sodé, fournit du dihydropyranne (élimination E 2) et non pas une substitution SN 1. Les réactions que nous étudions s'effectuent donc par un mécanisme SN 2 ou par permutation circulaire d'électrons à partir de la forme acinitrée ou énolique.

Dérivés nitrés. — Par condensation du nitrométhane, du nitroéthane ou du nitro-1 propane, avec l'α-hydroxytétrahydropyranne en milieu aqueux alcalin, Colonge ([3]) a obtenu les dérivés tétrahydropyrannylés sur le carbone nitré avec des rendements qui sont respectivement de 65,5, 35 et 21 %. Nous avons obtenu les mêmes composés avec des rendements de 70, 60 et 45 % en portant à reflux pendant 3 à 6 h une solution de diméthylaminotétrahydropyranne dans un excès de nitroalcane.

L'hydrogénation en présence de nickel de Raney de ces composés nitrés fournit les amines primaires correspondantes ([3]). La réaction est lente à froid; à 70°, sous une pression d'hydrogène de 130 kg elle est terminée en quelques secondes. Lorsque l'hydrogénation est effectuée à 220° en présence d'un alcool primaire on observe l'alkylation de l'amine primaire ([4]), sans hydrogénolyse de l'hétérocycle. Par exemple le tétrahydropyrannylnitrométhane en solution dans l'alcool propylique a donné 3 % de tétrahydropyrannylaminométhane, 42 % de N-propyl et 15 % de N-dipropyltétrahydropyrannylaminométhane.

Composés a méthylène actif. — L'α-tétrahydropyrannylmalonate d'éthyle est connu ([5]). Il a été notamment préparé avec un rendement de 34 % par réaction du diester avec l'hydroxytétrahydropyranne en présence de pipéridine ([6]). Nous avons obtenu le même produit avec un rendement de 90 % en portant à reflux (110°) pendant 3 jours 0,1 mole de diméthylaminotétrahydropyranne et 0,15 mole de malonate d'éthyle. Le méthylmalonate d'éthyle réagit plus difficilement.

L'acétylacétate d'éthyle et le propionylacétate d'éthyle fournissent, en moins de 1 h 30 mn à 115°, plus de 95 % d'esters β-cétoniques substitués en 2 par le radical tétrahydropyrannyle; ([6]) ont obtenu 65 % de tétrahydropyrannyl-2 acétylacétate d'éthyle en utilisant l'hémiacétal.

Cétones. — Les cyclanones réagissent plus lentement. Les transformations ont été réalisées en chauffant à reflux (135-155°) une solution de 2 à 3 moles de cétone pour 1 mole d'aminoépoxyde. Nous indiquons ci-après la nature des produits obtenus, la durée de la réaction et le rendement :

(α-tétrahydropyrannyl)-2 cyclopentanone, 64 h, 53 %;
(α-tétrahydropyrannyl)-2 cyclohexanone, 64 h, 73 %;
(α-tétrahydropyrannyl)-2 méthyl-6 cyclohexanone, 24 h, 33 %;
(α-tétrahydropyrannyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone, 24 h, 56 %.

La même technique permet de substituer en α les cétones à chaîne ouverte. Lorsque le point d'ébullition de la solution est inférieur à 130° la réaction est très lente; il est alors préférable d'opérer en autoclave à 140°. Les cétones de masse moléculaire élevée réagissent très lentement; l'heptanone-4 n'a donné que 12,5 % d'(α-tétrahydropyrannyl)-3 heptanone-4 après 10 jours de réaction à 145-150°.

Les méthylcétones, employées en excès, réagissent *uniquement par le radical méthyle.*

1 et **7** sont identiques aux produits obtenus par Colonge et coll. [([6]), ([7])] en utilisant l'α-hydroxytétrahydropyranne. **2**, **3**, **5** sont différents des produits isolés par ([7]) qui admettent la tétrahydropyrannylation sur le

carbone 3. Nos échantillons sont purs en CPV, et une colonne de 2 m garnie d'« Apiezon M » sépare complètement les deux isomères. La RMN permet aisément d'identifier chaque isomère. Nous avons d'ailleurs vérifié que **2**, **3**, **4**, qui étaient connus, étaient identiques à des échantillons de structure certaine [([8]), ([9]), ([10])].

$$\text{(C}_5\text{H}_9\text{O)}-N(CH_3)_2 + R-CO-CH_3 \longrightarrow \text{(C}_5\text{H}_9\text{O)}-CH_2-CO-R$$

TABLEAU

	R	Durée	t (°C)	Transf. %	Rdt %
1.........	CH_3	18 h	138	–	58
2.........	C_2H_5	24 h	148	71,6	90
3.........	n-C_3H_7	10 j	105-110	69	88
4.........	n-C_4H_9	84 h	120-130	80	54
5.........	iso-C_4H_9	90 h	153	75	75
6.........	n-C_6H_{13}	48 h	170-175	–	44
7.........	C_6H_5	4 j	122	100	79,4

La condensation selon ([7]) de l'α-hydroxytétrahydropyranne et de la propylméthylcétone nous a fourni un mélange d'isomères contenant 19 % d'(α-tétrahydropyrannyl)-3 pentanone-2 pour 81 % de **3**. En utilisant le même mode opératoire, l'hémiacétal et la méthyléthylcétone nous ont donné un mélange formé de 77 % d'(α-tétrahydropyrannyl)-3 butanone-2 et de 23 % de **2**. Les réactions selon ([7]) sont effectuées en solution aqueuse, ce qui favorise la formation de l'ω-hydroxypentanal; on peut penser que cet aldéhyde alcool est responsable de la substitution en 3 des méthylcétones. Effectivement lorsque l'on effectue la réaction en milieu aussi anhydre que possible on obtient un mélange plus riche en **2** (44 %) et la proportion de **2** passe à 79 % si l'on opère en présence de triéthylamine.

En présence d'un excès de dérivé carbonylé la tétrahydropyrannylation des cétones par le diméthylaminotétrahydropyranne se limite donc facilement à une monosubstitution. Il est possible d'obtenir des cétones substituées en α et en α' par le radical tétrahydropyrannyle en portant à reflux (122-125°) une solution d'α-(tétrahydropyrannyl-2) cétone, de 120 à 130 % de la théorie de diméthylaminotétrahydropyranne et de 2 volumes d'alcool butylique. Nous avons ainsi préparé la di-tétrahydropyrannyl-1.3 acétone (11 %), la di-tétrahydropyrannyl-2.5 cyclopentanone (54,5 %), la di-tétra-

hydropyrannyl-2.6 cyclohexanone (37 %); à partir de l'α-tétrahydropyrannylméthylcétone ([3]) nous avons obtenu (79,4 %) la diépoxy-1.5-8, 12 dodécanone-6.

Des résultats plus complets seront publiés dans un autre périodique.

(*) Séance du 11 septembre 1972.

([1]) C. Glacet et D. Véron, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1347.
([2]) C. Glacet et G. Troude, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 681.
([3]) J. Colonge, G. Descotes et C. Pailloux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2610.
([4]) A. Venot et Ch. Glacet, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 718.
([5]) R. Zelinski, N. Peterson et H. Vallner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1504.
([6]) M. Coblentz, J. Royer et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 310.
([7]) J. Colonge et P. Corbet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 283.
([8]) Th. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 515.
([9]) J. d'Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 181.
([10]) D. Couturier et C. Glacet, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 215; D. Couturier, *Thèse*, Lille, 1970.

Laboratoire de Chimie organique 1,
Faculté des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq*,
Nord.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des arylamines avec le perchlorate de méthyl-4 phényl-3 dithiole-1.2 ylium et avec les iodures de* N-(*aryl-3 méthylthio-3 allylidène*) *ammonium.* Note (*) de M. **Alain Reliquet** et Mme **Françoise Reliquet-Clesse**, présentée par M. Henri Normant.

Les arylamines réagissent avec le perchlorate de méthyl-4 phényl-3 dithiole-1.2 ylium; suivant qu'elles sont parasubstituées ou non, on obtient un sel d'allylidène-ammonium ou le sel de dithiolylium substitué par l'amine. Les arylamines opposées aux iodures de N-(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium conduisent aux sels de N-(aryl-3 arylamino-3 allylidène) arylammonium. Les mêmes sels sont aussi obtenus, en milieu acétique, à partir d'aryl-3 méthylthio-3 propénals.

1. Nous inspirant de travaux antérieurs [(1), (2), (3)], nous avons étudié l'action des arylamines sur le perchlorate de méthyl-4 phényl-3 dithiole-1.2 ylium. La réaction peut évoluer de deux manières différentes :

Si l'arylamine est parasubstituée, nous obtenons les perchlorates de N-(arylamino-3 méthyl-2 phényl-3 allylidène) arylammonium (I) :

p-RC_6H_4 ; H ; N ; H ; C_6H_5—C—C—CH—N ; ClO_4^- ; CH_3 ; C_6H_4R-p ; (I) ; H_2N—⟨⟩—R ; S ; S ; + ; ClO_4^- ; C_6H_5 ; CH_3 ; ⟨⟩—N ; R_1 ; R_2 ; (II)

Lorsque l'arylamine ne comporte pas de substituant en para de l'azote, cette position est substituée par le sel de dithiolylium après oxydation de l'intermédiaire non isolé. Nous obtenons un nouveau sel de dithiolylium (II).

Des réactions analogues entre les sels de phényl-3 et phényl-4 dithiole-1.2 ylium et diverses amines tertiaires avaient été signalées antérieurement par Klingsberg et Schreiber [(4), (5)].

Perchlorate de N-(méthyl-2 phényl-3 *p*-toluidino-3 allylidène) *p*-tolyl-ammonium : F 196-197°; Rdt 71 %.

Perchlorate de N-(*p*-anisidino-3 méthyl-2 phényl-3 allylidène) *p*-anisyl-ammonium : F 180°; Rdt 43 %.

Les températures de fusion et les rendements relatifs aux composés (II) sont rassemblés dans le tableau I :

TABLEAU I

Perchlorates de p-aminophényl-5 méthyl-4 phényl-3 dithiole-1.2 ylium

(II)

R	NR_1R_2	F (°C)	Rdt %
H	NH_2	230-233	11
CH_3	NH_2	227-230	33
H	$NHCH_3$	173-174	56
H	NHC_6H_5	249-252	53
H	$N(CH_3)_2$	222-224	31
H	$N(C_2H_5)_2$	198-200	33

2. Dans la Note précédente [6], nous avons établi le mécanisme de la réaction des alkylamines avec les iodures de N-(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) alkylammonium (III).

De la même manière, les arylamines commencent par transaminer le reste aminé des iodures (III) :

(III) $\xrightarrow[(C_2H_5OH)]{Ar'NH_2}$ (IV) $\xrightarrow[(CH_3COOH)]{Ar'NH_2}$ (V)

à la différence près qu'ici, en solution éthanolique, le composé formé dans la première étape (IV) est isolable. La seconde étape constituée par la substitution du groupement $-SCH_3$ ne peut être franchie qu'en opérant en solution acétique.

Les sels (V) ont été aussi obtenus, en milieu acétique, à partir d'aryl-3 méthythio-3 propénals (VI) :

$$\underset{\text{(VI)}}{\text{Ar—}\overset{\overset{\text{SCH}_3}{|}}{\text{C}}\text{=CH—CHO}} \xrightarrow[\text{(2) HClO}_4]{\text{(1) Ar}'\text{NH}_2\text{(CH}_3\text{COOH)}} \text{(V)} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{(VII)}$$

(VII) (VII') (VIII)

Ar = p-$CH_3OC_6H_4$, Ar' = C_6H_5
$H_a — H_b$ = 6,6 Hz

Ar = p-$CH_3OC_6H_4$
$H_a — H_b$ = 8 Hz, $H_b — H_c$ = 12 Hz

L'ammoniac opère une déprotonation spécifique sur l'azote lié au carbone 1 conduisant aux imines (VII).

La structure (VII) est préférée à (VII') pour les raisons suivantes. La structure « hexagonale » S-*cis* est révélée par le couplage faible : $H_a—H_b$ = 6,6 Hz et le déplacement important vers les champs faibles

TABLEAU II

Sels de N-(*aryl*-3 *arylamino*-3 *allylidène*) *arylammonium*

$$\text{Ar—C(NHAr')—CH—CH—NHAr'}^{+}\ X^- \quad \text{(V)}$$

Ar	Ar'	X⁻	F (°C)	Rdt %
C_6H_5	C_6H_5	ClO_4	194–195	87
p-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	I	177–179	38
p-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	ClO_4	185–187	88

TABLEAU III

N-*aryl aryl*-3 *arylamino*-3 *propène*-2 *imines*-1

$$\underset{\text{(VII)}}{\text{Ar—}\overset{\overset{\text{Ar}'\text{NH}}{|}}{\text{C}}\text{=CH—CH=N—Ar}'}$$

Ar	Ar'	F (°C)	Rdt %
p-$CH_3OC_6H_4$	C_6H_5	104–105	74
p-$CH_3OC_6H_4$	p-$CH_3C_6H_4$	143–144	84
p-$CH_3OC_6H_4$	p-$CH_3OC_6H_4$	115–117	69

de l'hydrogène lié à l'azote ($11,9.10^{-6}$) traduisant une chélation. Dans cette disposition, l'absence de couplage CH—NH tel qu'on le rencontre dans les vinylogues d'amides [7] (VIII) par exemple, semble exclure (VII') au profit de (VII).

Les points de fusion et les rendements des sels (V) et des bases correspondantes (VII) sont rassemblés dans les tableaux II et III.

Les rendements en (I) et (II) sont calculés à partir du sel de dithiolylium, l'amine est utilisée en excès. Les rendements du tableau II sont les rendements de conversion de (IV) en (V) calculés à partir de (IV) avec un excès d'amine. Les rendements de la transamination de (III) en (IV) varient entre 80 et 90 %.

(*) Séance du 11 septembre 1972.

(1) C. Paulmier, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2463.
(2) D. Leaver, D. M. Mc Kinnon et W. A. H. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 32.
(3) F. Clesse, A. Reliquet et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1049.
(4) E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2934.
(5) E. Klingsberg et A. M. Schreiber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2941.
(6) A. Reliquet, F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2198.
(7) J. Bignebat, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 127.

Laboratoire
de Chimie organique II,
Université de Nantes,
38, boulevard Michelet,
44000 Nantes,
Loire-Atlantique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de sels ammonium quaternaires par addition de sels d'amines tertiaires aux composés éthyléniques électrophiles.* Note (*) de MM. **André Étienne**, **André Le Berre** et **Alain Delacroix**, présentée par M. Henri Normant.

Les sels d'amines tertiaires aliphatiques, cyclaniques et hétéroaromatiques, $\geqslant\overset{+}{N}H, \overset{-}{A}$, s'additionnent aux composés éthyléniques électrophiles, $>C=\overset{|}{C}-Z$, pour donner les sels quaternaires correspondants, $\geqslant\overset{+}{N}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{C}H-Z, \overset{-}{A}$.

La réaction n'est guère limitée que par l'encombrement des sites réactionnels; elle paraît constituer un moyen de préparation de ces sels plus intéressant que la quaternisation de l'amine par le réactif alkylant approprié, $A-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{C}H-Z$.

Dans les réactions d'addition nucléophile sur un composé éthylénique, le réactif initial, d'une manière générale, porte, au moins, un hydrogène mobile et le produit est une molécule neutre (schéma *a*). Dans certains cas, le site nucléophile ne dispose pas d'hydrogène et un proton doit être fourni par un autre groupement fonctionnel de la molécule ou par un réactif additionnel; le produit est alors une bétaïne ou un sel quaternaire (schéma *b*) :

$$H-Y| + CH_2=CH-Z \rightarrow YCH_2CH_2Z \quad (a) \qquad Y| + CH_2=CH-Z \xrightarrow{+HX} Y^+CH_2CH_2Z, X^- \quad (b)$$

Les exemples connus concernent surtout des réactifs phosphorés et azotés et, pour ces derniers, essentiellement la pyridine. Ainsi, les sels de pyridinium (chlorure ou bromure, le plus souvent) s'additionnent à la *p*-benzoquinone ([1]), à la divinylsulfone ([2]), à divers dérivés acryliques [([3]), ([4]), ([5])], ainsi qu'à la vinyl-2 pyridine ([6]), pour conduire aux sels de pyridinium N-substitués correspondants (schéma *b*, Y = pyridine).

Nous nous sommes proposé de généraliser cette réaction aux amines tertiaires et de l'utiliser à la préparation de nouveaux sels quaternaires capables d'avoir des applications.

Le chlorure de pyridinium s'additionne donc, par exemple, à l'acrylamide, au reflux de l'éthanol, pour donner le chlorure de (carbamoyl-2 éthyl)-1 pyridinium, $Py^+CH_2CH_2CONH_2, Cl^-$ ([3]). La réaction a lieu également en solution aqueuse, à froid, quoique lentement, et, comme on pouvait s'y attendre, elle est fortement accélérée par la présence de pyridine libre. Ainsi, avec des quantités stœchiométriques des trois réactifs, en solution molaire, la formation du sel quaternaire est terminée en quelques dizaines d'heures à la température ambiante.

L'addition s'effectue de manière similaire avec d'autres sels de pyridinium dérivés d'acides forts (iodhydrique, bromhydrique, nitrique, alkyl- et aryl-sulfoniques, picrique) et d'acides de force moyenne (acétique, dichloroacétique, oxalique, fumarique) et les rendements en les sels quaternaires correspondants, $Py^+CH_2CH_2CONH_2$, A^-, sont pratiquement quantitatifs. Toutefois, avec un acide très faible, tel que l'acide borique, la réaction est équilibrée et le sel quaternaire, trop rapidement rétrogradé, n'a pas été isolé.

Les autres amines hétéroaromatiques se comportent comme la pyridine, c'est-à-dire que, opposées à l'acrylamide dans des conditions analogues, elles conduisent, avec de bons rendements, aux sels quaternaires correspondants. Les durées de réaction ont été évaluées par RMN; elles varient peu avec la basicité de l'amine (basicité voisine ou inférieure à celle de la pyridine) et dépendent surtout de l'encombrement de l'azote nucléophile. Ainsi, les méthyl-3, méthyl-4 et chloro-3 pyridines, la nicotinamide, l'isoquinoléine, la pyrazine, le bipyridyle-4.4′, la pyridazine et la phtalazine, réagissent assez rapidement à froid. Mais avec des amines encombrées comme la méthyl-2 pyridine et la quinoléine, l'addition est considérablement plus lente, tandis que la diméthyl-2.6 pyridine ne réagit pas.

La réaction s'effectue également bien avec les amines tertiaires aliphatiques et cyclaniques suivantes, triméthylamine, N, N-diméthyllaurylamine, N-méthylpipéridine, N-méthylmorpholine, quinuclidine, triéthylènediamine, hexaméthylènetétramine. L'addition à l'acrylamide des hydrohalogénures de ces amines, nettement plus basiques que les amines précédentes, est, en général, plus rapide qu'avec celles-ci, mais, là encore, elle est sensible à l'encombrement. Par exemple, la quinuclidine réagit plus vite que la N-méthylmorpholine, alors que, avec la triéthylamine et la triéthanolamine, on n'obtient pas les sels quaternaires attendus.

Les amines tertiaires aromatiques, telles que les N, N-diméthyl- et diéthyl-anilines et la N, N-diméthyl- *p*-toluidine, encombrées et peu basiques, ne conduisent pas non plus aux produits cherchés. Sous forme de *p*-toluènesulfonate, en solution alcoolique, elles provoquent la polymérisation de l'acrylamide, phénomène qui a déjà été observé pour l'acrylate de méthyle ([7]). En présence d'hydroquinone, qui ralentit beaucoup la polymérisation, on n'observe pas d'addition.

Enfin, pour apprécier la généralité de la réaction vis-à-vis des composés éthyléniques, nous en avons fait réagir un certain nombre, plus particulièrement avec la pyridine. Le styrène et l'acétate de vinyle, non électrophiles, ne s'additionnent pas; il en est de même du cinnamamide et de l'oxyde de mésityle, trop encombrés. En revanche, les esters acryliques, l'acrylonitrile, le crotonamide, le méthacrylamide, la méthylvinylcétone, la vinyl-2 pyridine, ainsi que divers composés éthènesulfoniques, l'éthène- et la morpholinoéthènesulfonamide, les éthènesulfonates de phényle, de dichloro-2.4 et trichloro-2.4.5 phényle, et, enfin, la dichloro-2.4 phényl-

vinylsulfone, donnent les sels quaternaires correspondants, plus ou moins rapidement selon l'électrophilie de la double liaison. Par exemple, l'addition du chlorure de pyridinium à l'éthènesulfonate de trichloro-2.4.5 phényle est environ cent fois plus rapide que sur l'acrylamide.

Pratiquement, les sels quaternaires sont préparés à partir de quantités équimolaires du composé éthylénique et de l'acide et d'un léger excès de l'amine, en solution aqueuse ou dans un solvant capable de dissoudre le sel initial, alcools, chloroforme, etc., à froid, ou à l'ébullition du solvant, les durées de réaction variant alors de quelques minutes à quelques heures.

En conclusion, l'addition d'un sel d'amine tertiaire à un composé éthylénique électrophile paraît être une réaction générale, limitée seulement par l'encombrement des sites réactionnels. Elle constitue une voie simple pour préparer les sels quaternaires du type $\rangle\overset{+}{N}CH_2CH_2Z$, $\bar{A}$, où Z est un groupe attracteur et $\bar{A}$ l'anion d'un acide quelconque de force moyenne ou élevée. Cette réaction est au moins aussi facile et en tout cas plus commode, quant au choix de l'anion $\bar{A}$, que la quaternisation de l'amine par le réactif alkylant approprié, $A-CH_2CH_2Z$, où A = X, OSO_2R, etc.

Un exposé plus détaillé des résultats sera fait prochainement dans une autre publication, mais, à titre d'exemple, nous donnons ci-après les caractéristiques de quelques nouveaux composés.

— Sels de (carbamoyl-2 éthyl)-1 pyridinium : Bromure ($C_8H_{11}BrN_2O$), prismes (éthanol), F_{inst} 200°. Paratoluènesulfonate ($C_{15}H_{18}N_2SO_4$), feuillets (acétone-éthanol), F_{inst} 119°. Picrate ($C_{14}H_{13}N_5O_8$), prismes (éthanol-eau), F_{inst} 115-116°. Oxalate ($C_{10}H_{12}N_2O_5$), bâtonnets (acétate d'éthyle-éthanol), F_{inst} 130°. Fumarate ($C_{12}H_{14}N_2O_5$), microcristaux (acétate d'éthyle-éthanol-eau), F_{inst} 169-170°.

$$\delta\,(D_2O) = 5{,}00\ t\ (N{-}CH_2),\quad 3{,}20\ t\ (CO{-}CH_2).$$

— Bromure de (carbamoyl-2 éthyl)-1 pyrazinium, ($C_7H_{10}BrN_3O$), bâtonnets (éthanol-eau), F_{inst} 149-150°.

$$\delta\,(D_2O) = 5{,}12\ t\ (N{-}CH_2),\quad 3{,}27\ m\ (CO{-}CH_2).$$

— Bromure de (carbamoyl-2 éthyl)-1 diméthyl-1.1 laurylammonium, ($C_{17}H_{37}BrN_2O$), cristaux (acétate d'éthyle-éthanol), F_{inst} 122-124°.

— Bromure de (carbamoyl-2 éthyl)-1 méthyl-1 morpholinium, ($C_8H_{17}BrN_2O_2$), cristaux hygroscopiques (acétate d'éthyle-éthanol), F_{inst} 132-134°.

— Bromure de (carbamoyl-2 éthyl)-1 hexaméthylènetétrammonium, ($C_9H_{18}BrN_5O$), bâtonnets (éthanol-eau), déc. 200°.

— Oxalate de (carbéthoxy-2 éthyl)-1 pyridinium, ($C_{12}H_{15}NO_6$), aiguilles (acétate d'éthyle-éthanol), F_{inst} 115°.

$$\delta\,(D_2O) = 4{,}98\ t\ (N{-}CH_2),\quad 3{,}27\ t\ (COCH_2).$$

— Iodure de (cyano-2 éthyl)-1 pyridinium, ($C_8H_9IN_2$), aiguilles (éthanol), F_{inst} 106-107°.

$$\delta\ (D_2\,O) = 5{,}03\ t\ (N—CH_2),\quad 3{,}38\ t\ (CN—CH_2).$$

— Picrate d'(acétoxy-2 éthyl)-1 pyridinium ($C_{15}H_{14}N_4O_8$), prismes (éthanol), F_{inst} 110-111°.

— Bromure d'[(aminosulfonyl)-2 éthyl]-1 pyridinium ($C_7H_{11}BrN_2SO_2$), paillettes (acétate d'éthyle-méthanol), F_{inst} 186-188°.

$$\delta\ (D_2\,O) = 5{,}23\ t\ (N—CH_2),\quad 4{,}10\ t\ (SO_2—CH_2).$$

— Chlorure de [(dichloro-2.4 phénylsulfonyl)-2 éthyl]-1 pyridinium ($C_{13}H_{12}Cl_3NSO_2$), prismes (isopropanol), F_{inst} 218°.

$$\delta\ (D_2\,O) = 5{,}40\ m\ (N—CH_2),\quad 4{,}57\ m\ (SO_2CH_2).$$

— Paratoluènesulfonate de (phénoxysulfonyl-2 éthyl)-1 isoquinoléinium ($C_{24}H_{23}NS_2O_6$), paillettes (isopropanol), F_{inst} 156°.

(*) Séance du 11 septembre 1972.

(1) E. DE BARRY BARNETT et coll., *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 503; 125, 1925, p. 1035.
(2) M. A. STAHMANN et coll., *J. org. Chem.*, 11, 1946, p. 704 et 719.
(3) R. DOWBENKO, *J. org. Chem.*, 25, 1960, p. 1123.
(4) M. KOBAYASHI (Mitsubishi Rayon Co.), Brevet japonais n° 21.787, 1963.
(5) N. M. BIKALES (American Cyanamid Co.), Brevet américain n° 3.273.205, 1964.
(6) F. E. CISLAK et L. H. SUTHERLAND, Brevet américain n° 2.512.789, 1950.
(7) R. UEHARA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 1958, p. 685; 33, 1960, p. 698.

Conservatoire des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de benzamido-2 benzimidazole, étude de sa stabilité thermique.* Note (*) de MM. **Gérard Depost**, **Robert Salle** et **Bernard Sillion**, transmise par M. Louis Néel.

Par condensation de l'isocyanate de benzoyle sur l'*o*-phénylène diamine, on obtient la benzoyl-1 (*o*-aminophényl)-3 urée, dont la cyclisation conduit, entre autres composés, au benzamido-2 benzimidazole. Parmi les produits de la pyrolyse de ce dernier, on isole la tris-benzimidazo-[1.2] hexahydrotriazine.

L'addition de groupes qui, pris isolément, présentent une bonne résistance à la chaleur, ne conduit pas toujours à des enchaînements thermostables; nous l'avons déjà montré en étudiant la pyrolyse du phénylcarbamoyl-2 benzimidazole ([1]) et du benzamido-2 phtalimide ([2]), qui ne présentent qu'une résistance modérée à la chaleur. Nous examinons ici une voie d'accès au benzamido-2 benzimidazole et le comportement de ce produit à la chaleur.

La benzoylation de l'amino-2 benzimidazole conduit bien au benzamido-2 benzimidazole (I), mais le rendement de la réaction ne dépasse pas 40 % ([3]). Aussi avons-nous étudié la réaction de l'isocyanate de benzoyle (II) sur l'*o*-phénylène diamine (III), qui serait susceptible de conduire, par cyclisation de l'urée intermédiaire (IV), soit à (I), soit à la phényl-4 benzotriazépinone-2, suivant le carbonyle concerné par la cyclisation.

Condensation de l'isocyanate de benzoyle sur l'*o*-phénylène diamine. — L'isocyanate de benzoyle (II) a été préparé suivant une modification de la méthode de Speziale et Smith ([4]), consistant à utiliser un large excès de chlorure d'oxalyle (2,5 fois la théorie), ce qui permet d'obtenir (II) avec un rendement de 94 %.

La condensation de (II) sur (III) en léger excès a été effectuée en solution benzénique anhydre, maintenue à température ambiante. Du précipité formé immédiatement, on isole, par extraction chlorhydrique suivie de neutralisation, la benzoyl-1 (*o*-aminophényl)-3 urée (IV) attendue, mais avec 36 % de rendement seulement; $C_{14}H_{13}N_3O_2$, F 232°; infrarouge 3 378, 3 333 et 3 125 cm^{-1} [ν (NH_2)], 1721 et 1664 cm^{-1} [ν (C=O)].

La partie insoluble en milieu chlorhydrique conduit à un produit dont l'analyse élémentaire et l'absorption infrarouge font penser au produit de double addition de (II) sur (III), malgré l'excès de cette dernière. On confirme la structure de cette diurée, le N, N'-bis-(benzoyl-carbamoyl)-diamino-1.3 benzène (V), en réalisant sa synthèse soit par action de

deux molécules de (II) sur une de (III) (Rdt 95 %), soit en condensant (II) sur l'amino-urée (IV) (Rdt 96 %), F 247° [litt. ([5]), F 235°]; infrarouge : 3 240 et 3 140 cm^{-1} [ν (NH)], 1680 et 1595 cm^{-1} [ν (C=O)].

D'autre part, l'identification de (IV) est assurée par sa synthèse, réalisée par condensation équimoléculaire de l'isocyanate de benzoyle sur l'*o*-nitroaniline, ce qui conduit à la benzoyl-1 (*o*-nitrophényl)-3 urée (VI), $C_{14}H_{11}N_3O_4$, F 283°, Rdt 95 %; absorption infrarouge : 3 279 cm^{-1} [ν (NH)], 1695 cm^{-1} [ν (C=O)], 1575 et 1340 cm^{-1} [ν (NO_2)]. La réduction catalytique de (VI) en solution dans le diméthylacétamide en présence de Pd/C, amène à (IV) avec 89 % de rendement.

Fig. 1

Essais de cyclisation de la benzoyl-1 (*o*-aminophényl)-3 urée (IV). — Par chauffage prolongé de (IV) au reflux du toluène, avec entraînement azéotropique, on ne note pas de formation d'eau. On isole, par extractions et cristallisations successives, quatre produits en sus du produit de départ; ce sont l'*o*-phénylène diamine (III) et la bis-urée (V) qui proviennent de l'équilibration de (IV), et le benzamide (VI), et la benzimidazolone (VII), qui doivent être le résultat de l'attaque nucléophile du groupe aminé sur le carbonyle de l'urée, avec élimination de benzamide.

Cette forme de rupture devient prépondérante pour des températures plus élevées : par chauffage de (IV) à la fusion, au reflux de la N-méthylpyrrolidone ou même dans l'acide polyphosphorique à 180°, on obtient seulement (VI) et (VII).

C'est seulement en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, avec entraînement azéotropique au toluène, que l'on a pu obtenir le benzamido-2 benzimidazole, F 238°, isolé avec 17 % de rendement, à côté des autres produits de réaction déjà observés.

Pyrolyse du benzamido-2 benzimidazole (I). — L'évaluation de la stabilité thermique de (I), à l'isoténiscope sous atmosphère inerte, indique un début de décomposition vers 310°. Nous avons donc effectué la pyrolyse de (I) à 320°, sous argon, pendant 20 h.

L'analyse des gaz par spectrographie de masse indique la présence de faible quantité d'hydrogène.

Le résidu solide de la pyrolyse est repris par l'éthanol. De la fraction soluble, on isole de l'eau, du benzène et du benzonitrile (identifiés par chromatographie en phase vapeur), du benzamide (recristallisé du benzène et identifié par comparaison avec un échantillon authentique, et un

Fig. 2

Fig. 3

produit, F 294°, isolé par sublimation; infrarouge : large bande entre 3 000 et 2 400 cm^{-1}, 1465, 1445, 1420, 970 et 740 cm^{-1}; ces caractéristiques et l'analyse élémentaire font penser au phényl-2 benzimidazole (VIII), ce qui est confirmé par comparaison avec un échantillon préparé par condensation du benzoate de phényle sur l'*o*-phénylène diamine ([6]).

La partie insoluble dans l'éthanol conduit, après deux recristallisations de l'acide acétique, à un produit bien cristallisé, F 392°, analyse élémentaire : C % 72,33, H % 3,86, N % 24,24; infrarouge : 1630, 1602, 1580, 1455, 1425, 1340, 1270, 1215, 1135, 760 et 745 cm^{-1}. Son spectre de masse ne comprend pratiquement que le pic moléculaire à 348 et le pic d'ions

doublement chargés à $m/e = 174$, ce qui indique une molécule très aromatique. Il s'agit de la tris-benzimidazo-[1.2] hexahydrotriazine-s (IX), qui doit provenir de la trimérisation du radical benzimidazolyle produit au cours de la pyrolyse de (I). Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus récemment par des chercheurs russes (7) et américains (8), qui ont obtenu (IX) par chauffage du chloro-2 benzimidazole; la comparaison de ces produits confirme leur identité.

(*) Séance du 21 août 1972.

(1) R. Salle, B. Sillion et G. de Gaudemaris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3368.
(2) R. Salle, B. Sillion et G. de Gaudemaris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4296.
(3) P. Biddle, E. S. Lane et J. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1960, 2369.
(4) A. J. Speziale et L. R. Smith, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3742.
(5) M. L. Wheeler et T. B. Johnson, *Amer. Chem. J.*, 24, 1900, p. 212.
(6) D. W. Hein, R. J. Alhein et J. J. Leavitt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 427.
(7) G. I. Gofen, Ch. Sh. Kadyrov, et M. N. Kosjakovskaja, *Khimija Geterociklicheskikh Soedineni*, 2, 1971, p. 282.
(8) E. R. Lavagnino et D. C. Thompson, *J. Heterocycl. Chem.*, 1972, p. 149.

Institut Français du Pétrole,
Département de Recherche,
C. E. N. G., B. P. n° 85,
Centre de Tri,
38041 *Grenoble-Cedex,*
Isère.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Hauteur de charge et distorsion de la réponse d'un fluxmètre thermique*. Note (*) de M. **Jean-Marie Menière** et Mme **Claude Patin**, présentée par M. Georges Champetier.

La distorsion en fonction de la hauteur de charge, de la réponse d'un fluxmètre thermique utilisé en calorimétrie est évaluée expérimentalement et calculée théoriquement à partir de la conductance thermique de l'ensemble de mesure. Mise en évidence d'une bande de hauteur de charge où la distorsion est excessivement faible si la charge est bonne conductrice thermique. Importance de cette distorsion dans le contrôle non destructif des éléments caloactifs et dans toute métrologie.

Nous avions indiqué dans des Notes antérieures [1] qu'il nous était possible de connaître la conductance thermique des piles thermoélectriques que nous utilisions en fluxmétrie thermique; d'autre part beaucoup d'auteurs [2] signalent la gêne apportée par la distorsion de la réponse des fluxmètres lors du dosage non destructif d'éléments caloactifs.

En effet, dans de nombreux appareils calorimétriques, la réponse pour un flux thermique bien défini varie avec la hauteur et la position de la charge dans la cellule. Aussi avons-nous effectué l'étude expérimentale systématique de cette distorsion, en même temps que nous avons calculé le transfert théorique de chaleur *à travers toute la surface de l'enceinte de mesure :* l'origine et la grandeur de cette distorsion sont ainsi déterminées.

Schéma descriptif d'un ensemble de mesure. — Dans le cas le plus général, le système a une symétrie cylindrique et le fluxmètre entoure latéralement la cellule de mesure. La majeure partie de la chaleur est évacuée de la cellule par conduction thermique à travers le détecteur, de conductance P_1, qui se comporte comme un isolant — fils des thermocouples pour un microcalorimètre (type Tian-Calvet), bouclier thermique pour une machine de mesure des combustibles nucléaires [type Ménière-Patin [3]] — et qui se trouve en contact avec un bloc référentiel de température servant de puits de chaleur; mais des fuites thermiques se produisent aux extrémités de la cellule non recouvertes par ce détecteur.

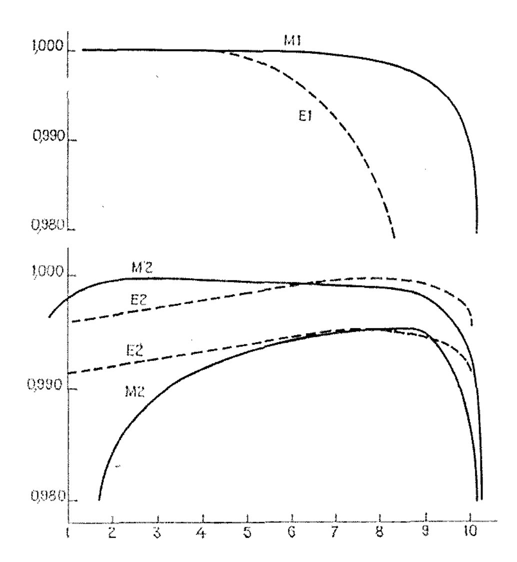
Ces extrémités peuvent être différentiées :

— le plus souvent *le pied*, de conductance P_3, reste invariable en géométrie et constitution au cours des diverses expériences et peut être assimilé à une couche de matériau thermiquement isolant; dans la pratique c'est une couche d'air ou d'isolant d'épaisseur notable séparant le pied du bloc de fuite;

— l'autre extrémité, *la tête*, comporte l'opercule de fermeture de la cellule laboratoire; cet opercule, de conductance P_2, peut être solidaire d'un manchon de transmission et de commande en matériaux moins bon isolants que l'air.

Enfin *une colonne d'air* dans la cellule sépare la charge et l'opercule de fermeture : la conductance de cette colonne est fonction de la hauteur de charge X.

ÉTUDE THÉORIQUE. — Le régime est supposé permanent et le flux thermique est libéré uniformément dans la charge homogène.



En abscisses : hauteur de charge en centimètres.
En ordonnées : rapport flux traversant le détecteur sur flux dissipé dans la cellule.

L'expérience suggère deux modèles :

Premier modèle. — Modèle mathématique simple avec la seule hypothèse : la colonne d'air a une section droite isotherme. Physiquement, la perte par le pied est proportionnelle à la charge. Si Y représente [flux traversant le détecteur/flux dissipé dans la cellule], le calcul fournit

$$Y = \frac{1}{1 + \frac{P_3}{P_1} + \frac{1}{P_1\left[\frac{HT - X}{P_4} + \frac{1}{P_2}\right]}}$$

avec HT hauteur maximale de la charge, P_4 conductance d'une couche d'air de 1 cm d'épaisseur avec éventuellement incluse la conductance de fils de cuivre servant de conducteurs électriques.

Pratiquement deux cas : (I *a*) flux constant quelle que soit X, (I *b*) flux proportionnel à X. Ce sera par exemple un liquide chauffé axialement par effet Joule modifiable à volonté, ou une solution caloactive dont on peut ajuster la concentration.

Deuxième modèle. — On introduit l'hypothèse physique supplémentaire : la perte par le pied est constante. Pour calculer le modèle il est nécessaire au départ d'estimer ce flux, le plus simple est de supposer qu'il est le même que celui de la cellule pleine, d'où

$$Y = 1 - \frac{P_3}{P_1 + P_2 + P_3} - \frac{1}{(P_1 + P_2 + P_3)\left[\dfrac{HT - X}{P_4} + \dfrac{1}{P_2}\right]}.$$

Encore deux cas : (II *a*) rappelle (I *a*) du premier modèle; (II *b*) flux proportionnel à X, mais la charge est un mauvais conducteur thermique (pastilles caloactives d'alliage de plutonium pour combustible nucléaire).

Étude pratique. — En prenant le cas d'une cellule de 35 mm de diamètre, de HT = 105 mm (type Tian-Calvet), les données physiques et géométriques de construction sont :

P_1 : 0,789 W.°K^{-1}; P_2 : 0,253.10^{-1} W.°K^{-1};

P_3 : 0,220.10^{-2} W.°K^{-1}; P_4 : 0,460.10^{-2} W.°K^{-1}

(inclus deux fils de cuivre de 0,2 mm de diamètre).

Premier modèle. — Les courbes expérimentale E_1 et modèle M_1 présentent un palier caractéristique suivi d'une chute rapide quand la hauteur de charge tend vers HT, de plus I *a* et I *b* sont analogues.

La validité du modèle a été testée à l'ordinateur avec un programme de régression non linéaire : P_3 est peu significatif (physiquement prévisible), les valeurs P_1 et P_2 après itération sont en bon accord avec les valeurs technologiques de départ; mais P_4 est nettement supérieur, ce qui est facile à expliquer puisque l'air est soumis aussi à une symétrie thermique axiale augmentant sa conductance.

Deuxième modèle. — Avec les données expérimentales du premier modèle, I *a* et II *a* sont équivalents. La courbe expérimentale E_2 obtenue en empilant des pastilles caloactives présente, comme le modèle M_2, une fuite par le pied et pas de palier nettement marqué, mais du côté pied la perte expérimentale est bien moins faible que celle calculée; d'ailleurs, par régression non linéaire, le modèle mathématique n'est pas compatible avec les résultats expérimentaux. Le modèle M_2 est retouché en estimant que la perte par le pied est dûe uniquement à la première pastille; celle-ci joue ensuite le rôle de bouchon thermique lorsque la charge croît, d'où la courbe M'_2. Les hypothèses sur le modèle et l'expérience sont ainsi en bon accord.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES. — La distorsion est un phénomène général, nous l'observons également avec une machine travaillant sur 10 kg de plutonium ([3]); elle est dûe à une non-géométrie spatiale 4 π du détecteur.

Cette étude :

— confirme nos calculs et nos mesures dans l'étude technologique des matériaux et de leurs dimensions géométriques avant toute construction du détecteur;

— met en évidence une bande de hauteur de charge à l'intérieur de laquelle la distorsion reste inférieure au millième, sous réserve que la charge soit bonne conductrice thermique;

— démontre la possibilité de calculer *a priori* la grandeur de la distorsion.

Puisque la distorsion peut atteindre plusieurs pour-cent, toute mesure précise nécessite obligatoirement d'opérer mesure et étalonnage absolument dans les mêmes conditions de géométrie spatiale et de conduction thermique.

(*) Séance du 18 septembre 1972.

([1]) C. PATIN et H. PATIN, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 965 et 272, série C, 1971, p. 2012.

([2]) C. MUSIKAS et M. MARTEAU, *Quatrièmes Journées nationales de Calorimétrie et d'A. T. D.* Paris, 1972, 3-47/54; C. SANSON, *Ibid.*, 1972, 3-93/100.

([3]) J. M. MENIÈRE, M. GANIVET, H. PATIN et C. PATIN, *Quatrièmes Journées nationales de Calorimétrie et d'A. T. D.*, Paris, 1972, 3-65/83.

J.-M. M. : *C. E. N.*,
Cadarache,
13115 *Saint Paul-lez-Durance*,
Bouches-du-Rhône;

Cl. P. : *U. E. R.*,
Service 512,
13013 *Marseille-Saint Jérôme*,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'alkylation en milieu neutre de quelques amino-1 phtalazines. Structure des sels quaternaires obtenus.* Note (*) de MM. **André Guingant** et **Jean Renault**, présentée par M. Henri Normant.

On étudie l'alkylation en milieu neutre avec les iodures de méthyle et de propyle, des amino-1, méthylamino-1, propylamino-1 et diméthylamino-1 phtalazines. L'amino-1 phtalazine est quaternarisée par l'iodure de méthyle sur les atomes d'azote en 2 et en 3. Hormis ce cas, le site de quaternarisation est l'atome d'azote 3. L'alkylation de l'atome d'azote extranucléaire n'a jamais lieu.

Eu égard à sa nature, la double liaison des amino-1 phtalazines C_4N_3 est ainsi polarisée $\rangle \overset{\delta\oplus}{C} = \overset{\delta\ominus}{N} -$. La quaternarisation de l'atome d'azote 3 augmente cette polarisation et accroît le déficit électronique de l'atome de carbone 4, ce qui entraînera dans le spectre de RMN un déblindage du proton en 4. La quaternarisation de l'atome d'azote 2 est aussi susceptible d'accroître le déficit électronique de l'atome de carbone 4, par l'effet — I dû à l'atome d'azote chargé positivement.

(I) (II)

Toutefois cet effet est très affaibli par la délocalisation de la charge ⊕ vers l'azote extranucléaire (*voir* les formes limites I et II). Ainsi le déplacement chimique du proton en 4 sera alors peu modifié.

Alkylation de l'amino-1 phtalazine. — Cette amine opposée, en milieu neutre à l'iodure de méthyle en excès, conduit selon (1) à un sel d'ammonium quaternaire, F 251-252° de structure non précisée. Reprenant cette expérience nous avons isolé deux sels d'ammoniums quaternaires : l'iodure d'amino-1 méthyl-2 phtalazinium (A) ($C_9H_{10}N_3I$), F 214-215° et l'iodure d'amino-1 méthyl-3 phtalazinium (B) ($C_9H_{10}N_3I$), F 240-242°. Le sel (A) est séparé du mélange grâce à sa légère solubilité dans le chloroforme chaud. Le spectre de RMN permet le dosage des deux sels d'ammoniums quaternaires (A 32 %, B 68 %) dans le mélange brut.

Opposée à l'iodure de *n*-propyle en excès l'amino-1 phtalazine engendre uniquement l'iodure d'amino-1 propyl-3 phtalazinium (C) ($C_{11}H_{14}N_3I$), F 227°.

Le tableau I résume les principales données de la RMN qui permettent d'attribuer les structures. Les spectres ont été enregistrés dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) avec le tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence interne.

Tableau I

Composés	δ (10^{-6}) NH_2	δ (10^{-6}) $N^{\oplus}$—CH_2—	δ (10^{-6}) H_4	$\Delta\delta$ (10^{-6}) (*)
Amino-1 phtalazine	7,25	–	9,10	–
A	9,45	4	9,10	0
B	(**)	4,25	9,65	0,55
C	(**)	4,45	9,80	0,70

Tableau II

Composés	δ (10^{-6}) $N^{\oplus}$—CH_2—	δ (10^{-6}) H_4	$\Delta\delta$ (10^{-6}) (*)
Méthylamino-1 phtalazine	–	9,10	–
D	4,30	9,65	0,55
E	4,45	9,75	0,65
n-Propylamino-1 phtalazine	–	8,80	–
F	4,30	9,70	0,90
G	4,45	9,75	0,95
Diméthylamino-1 phtalazine	–	9,20	–
H	4,35	9,75	0,55
I	4,50	9,90	0,70

(*) $\Delta\delta$ (10^{-6}) représente la différence entre le déplacement chimique du proton en 4 de l'ammonium quaternaire et celui de l'amine correspondante.

(**) Signaux confondus avec ceux des protons en 5, 6 et 7 (massif complexe entre 8 et $8,60.10^{-6}$).

La comparaison des spectres de l'amino-1 phtalazine et des composés B et C montre pour ces derniers un important déblindage du proton en 4. Au contraire, le déplacement chimique de ce dernier est identique dans l'amino-1 phtalazine et dans son sel quaternaire en 2 (A). Ce dernier montre un fort déblindage des protons liés à l'atome d'azote extranucléaire, ce qui indique une importante participation de la forme limite II à la structure de la molécule. Corrélativement les protons du groupement méthyle lié à l'azote 2 de (A) ont un glissement chimique vers les champs faibles moins accentué que ceux des groupements méthyle et méthylène liés à l'azote 3 des sels d'ammoniums quaternaires (B) et (C). Ces données justifient les structures de A, B et C.

ALKYLATION DES MÉTHYLAMINO-1, PROPYLAMINO-1 ET DIMÉTHYLAMINO-1 PHTALAZINES. — En milieu neutre, les iodures de méthyle et de propyle quaternarisent exclusivement ces amines sur l'atome d'azote en 3. Ainsi obtient-on les iodures de méthylamino-1 méthyl-3 phtalazinium (D) ($C_{10}H_{12}N_3I$), F 240-242°; méthylamino-1 propyl-3 phtalazinium (E) ($C_{12}H_{16}N_3I$), F 203°; propylamino-1 méthyl-3 phtalazinium (F) ($C_{12}H_{16}H_3I$), F 196-198°, propylamino-1 propyl-3 phtalazinium (G) ($C_{14}H_{20}N_3I$), F 189°; diméthylamino-1 méthyl-3 phtalazinium (H) ($C_{11}H_{14}N_3I$), F 215°; diméthylamino-1 propyl-3 phtalazinium (I) ($C_{13}H_{18}N_3I$), F 202-203°.

Le tableau II résume les principales données de la RMN (solvant DMSO, référence interne TMS). La comparaison des spectres des amines et des composés D à I montre pour ces derniers un important déblindage du proton en 4, ce qui confirme leur structure.

INTERPRÉTATION. — La quaternarisation des dérivés hétérocycliques est contrôlée à la fois par des facteurs électroniques et stériques.

FACTEURS ÉLECTRONIQUES. — La conjugaison du doublet de l'azote extranucléaire avec le noyau hétérocyclique suggère que l'atome d'azote 2 est le centre le plus basique de la molécule. Toutefois le site de quaternarisation n'est pas nécessairement ce dernier puisque la formation d'un sel d'ammonium quaternaire est sujette au contrôle cinétique ([2]).

FACTEURS STÉRIQUES. — Ceux-ci peuvent contrebalancer partiellement ou totalement les facteurs électroniques. Les stéréo-modèles montrent, lors de la quaternarisation sur l'atome d'azote en 2, l'existence d'une légère contrainte entre le groupement méthyle de l'iodure de méthyle et le groupement NH_2 de l'amino-1 phtalazine lors de l'approche des deux molécules. Pour une quaternarisation sur l'azote 3 l'approche des deux molécules est exempte de contrainte. On comprend alors que l'amino-1 phtalazine opposée à l'iodure de méthyle conduise en majorité au sel d'ammonium quaternaire en 3 puisque l'état de transition menant à la quaternarisation en 2 est déstabilisé par le développement d'une contrainte stérique. Toutefois, les facteurs stériques n'annihilent pas les facteurs électroniques : il se forme en effet également le sel d'ammonium quaternaire en 2. Lorsque l'halogénure d'alkyle utilisé est plus encombrant (cas de n-C_3H_7I) l'état de transition menant au sel d'ammonium quaternaire en 2 est énergétiquement très défavorisé et seul est obtenu le sel d'ammonium quaternaire en 3.

La conformation privilégiée des amines secondaires est celle où le reste aliphatique porté par l'atome d'azote extranucléaire est spatialement le plus éloigné du proton en 8. L'état de transition menant à la quaternarisation en 2 est alors énergétiquement très défavorisé par le développement d'une forte contrainte entre le reste aliphatique et l'iodure d'alkyle

employé. Seul se forme le sel d'ammonium quaternaire en 3, le proton en 4 n'étant pas contraignant. Le cas de l'alkylation de l'amine tertiaire est identique.

Ainsi dans le cas des amines secondaires et de l'amine tertiaire, les facteurs stériques gouvernent seuls le développement de la réaction.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) C. M. Atkinson, C. W. Brown et J. C. E. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 1081.

(2) A. R. Katritzky et J. M. Lagowski, *Advances in heterocyclic Chemistry*, Academic Press, 1, 1963, p. 341.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences
pharmaceutiques et biologiques,
4, avenue de l'Observatoire,
75006 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du mécanisme de substitution du cobalt au fer dans le sesquioxyde de fer cubique.* Note (*) de MM. **Abel Rousset**, **Paul Mollard** et **André Giraud**, transmise par M. Louis Néel.

Les mesures cristallographiques et magnétiques montrent que le remplacement des ions Fe^{3+} et des lacunes par Co^{2+} dans le sesquioxyde de fer cubique se fait sur les sites octaédriques.

Introduction. — Il existe très peu d'informations dans la littérature sur les solutions solides entre le sesquioxyde de fer pseudo-cubique et les ferrites des métaux divalents de la première série de transition ([1]).

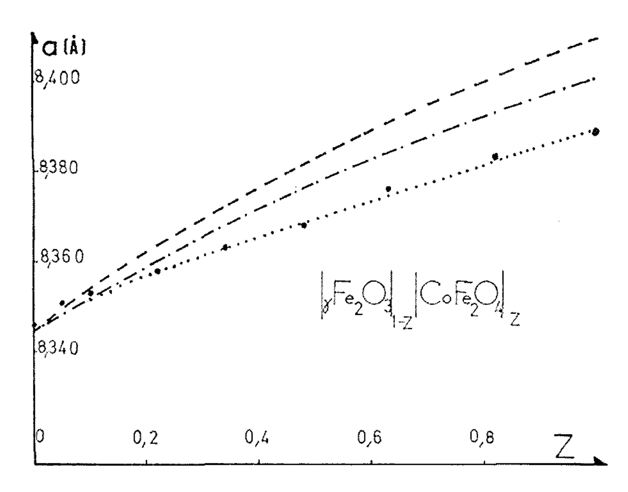


Fig. 1. — $(\gamma\text{-}Fe_2O_3)_{1-z}(CoFe_2O_4)_z$; variation de la maille cristalline avec z.

Courbes calculées :

....	substitution sur les sites octaédriques;
— — — — —	substitution sur les sites tétraédriques;
—·—·—·—	substitution sur les deux sites;
• • • •	points expérimentaux.

Un article récent de D. Khalafalla et A. H. Morrisch ([2]) fait le point des études sur la substitution du cobalt au fer, ces études ne concernent cependant que les faibles taux de substitution en cobalt.

Une nouvelle méthode de préparation [([3]), ([4])] permet d'obtenir ces solutions solides pour toute la gamme de substitution entre $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ et $CoFe_2O_4$; nous indiquons ci-après le mécanisme de substitution rendant compte de nos résultats expérimentaux.

Préparation des échantillons. — La décomposition thermique d'oxalates mixtes de fer et cobalt $(Fe_{1-x}\,Co_x)\,C_2O_4,\ 2\,H_2O$ conduit, par des

traitements appropriés, aux solutions solides $(\gamma\text{-}Fe_2O_3)_{1-x}(CoFe_2O_4)_x$ qui se présentent sous la forme de poudres dont la taille des cristallites varie entre 100 et 800 Å avec les conditions de préparation.

Résultats expérimentaux. — Les paramètres cristallins ont été mesurés en utilisant la méthode de Taylor et Sinclair (5) à partir des clichés Debye et Scherrer obtenus avec une chambre Beaudoin de 480 mm. La

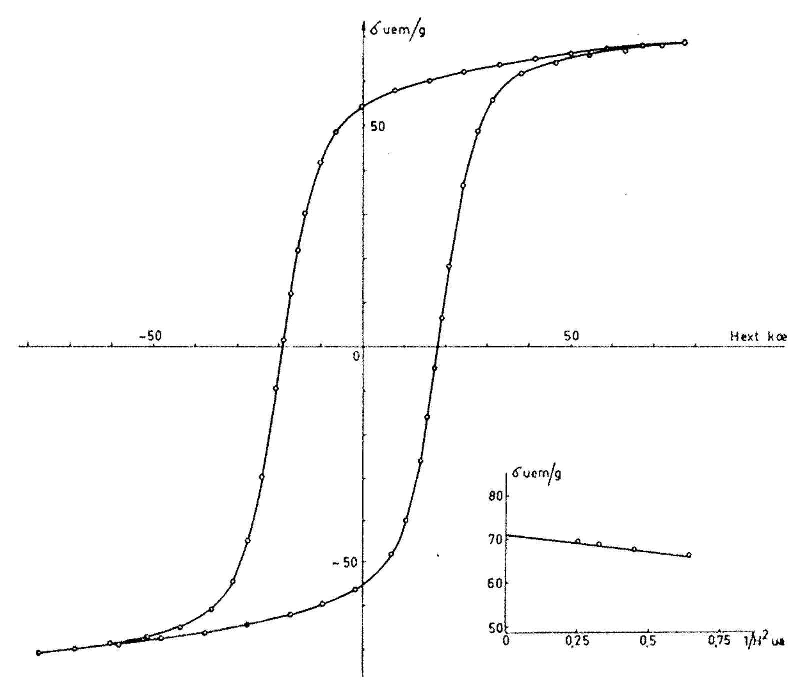


Fig. 2. — Cycle d'hystérésis à 4,2 K d'un échantillon $(\gamma\text{-}Fe_2O_3)_{0,124}(Fe_2CoO_4)_{0,876}$.

variation expérimentale du paramètre *a* (*fig.* 1) est en excellent accord avec la courbe calculée à l'aide de la théorie de Poix (6) relative à l'additivité des distances cations-oxygène dans les spinelles en admettant que les ions Co^{2+} se placent uniquement sur les sites octaédriques. Ce résultat est en désaccord avec ceux de (2) obtenus pour de faibles taux de substitutions et par des mesures d'effet Mössbauer. Nous avons reporté à titre indicatif les courbes calculées dans le cas d'une substitution sur les sites octaédriques et d'une substitution mixte sur les deux sites. Une étude magnétique à 4,2 K sur un échantillon $(\gamma\text{-}Fe_2O_3)_{0,124}(CoFe_2O_4)_{0,876}$ montre qu'il est nécessaire d'utiliser des champs magnétiques de 70 kOe pour obtenir le moment magnétique à saturation (*fig.* 2). Ce moment, obtenu à l'aide d'une loi d'approche à saturation en $1/H^2$, est de 2,89 μ_B. Il est à comparer à la valeur théorique de 3,24 μ_B que l'on attend pour

une substitution de Co^{2+} à Fe^{3+} sur les sites octaédriques en adoptant la valeur de 3,7 μ_B comme moment magnétique de Co^{2+} (valeur admise habituellement pour Co^{2+} dans $CoFe_2O_4$). L'accord entre théorie et expérience se fait avec une précision comparable au cas de γ-Fe_2O_3 et dans le même sens, il confirme les mesures cristallographiques. Il subsiste cependant une ambiguïté expérimentale pour les faibles taux de substitution.

CONCLUSION. — Le passage de γ-Fe_2O_3 à $CoFe_2O_4$ se fait de façon continue par une substitution des ions Co^{2+} aux ions Fe^{3+} et aux lacunes sur les sites octaédriques selon la formule :

$$Fe^{3+}_{3} \mid Fe^{3+}_{5-2v} \quad \square_{1-v} \, Co^{2+}_{3v} \mid O^{2-}_{12}, \qquad v \leq 1.$$

L'ensemble des études chimique, cristallographique, morphologique et magnétique sera publié par ailleurs [(4), (7)].

(*) Séance du 11 septembre 1972.

(1) J. ROBIN et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 734 et 956.

(2) D. KHALAFALLA et A. H. MORRISCH, *J. Appl. Phys.*, 43, 1972, p. 624.

(3) P. MOLLARD, J. PÂRIS et A. ROUSSET, Brevet ANVAR, n° 72 142 15, 1972.

(4) P. MOLLARD, A. COLLOMB, J. DEVENIL, A. ROUSSET et J. PÂRIS (à paraître).

(5) A. TAYLOR et H. SINCLAIR, *Proc. Phys. Soc.*, London, 57, 1945, p. 126.

(6) P. POIX, *Liaison interatomique et propriétés physiques des composés minéraux*, SEDES, Paris, 1968, p. 82.

(7) Étude faite sous contrat D. R. M. E. 70 31 199 00 480 75 01. Rapport final du 1er octobre 1971.

A. R. :
Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
Université de Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne,*
Rhône;

P. M. et A. G. :
Laboratoire de Magnétisme
de Grenoble,
C. N. R. S.,
B. P. n° 166,
Centre de tri,
38042 *Grenoble-Cedex,*
Isère.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique hétérogène de l'oxydoréduction du nitrate d'argent ammoniacal par le sulfate d'hydrazine.* Note (*) de MM. **Jean Fléchon** et **Jean-Paul Drexler**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons cherché à définir les conditions optimales d'obtention de lames minces d'argent destinées à des études physiques ultérieures.

L'oxydoréduction du nitrate d'argent ammoniacal [1] par le sulfate d'hydrazine conduit en phase liquide à la formation de films métalliques imparfaitement cristallisés. La réaction est trop rapide et les dépôts irréguliers, si l'on n'emploie pas un complexant soluble en milieu ammo-

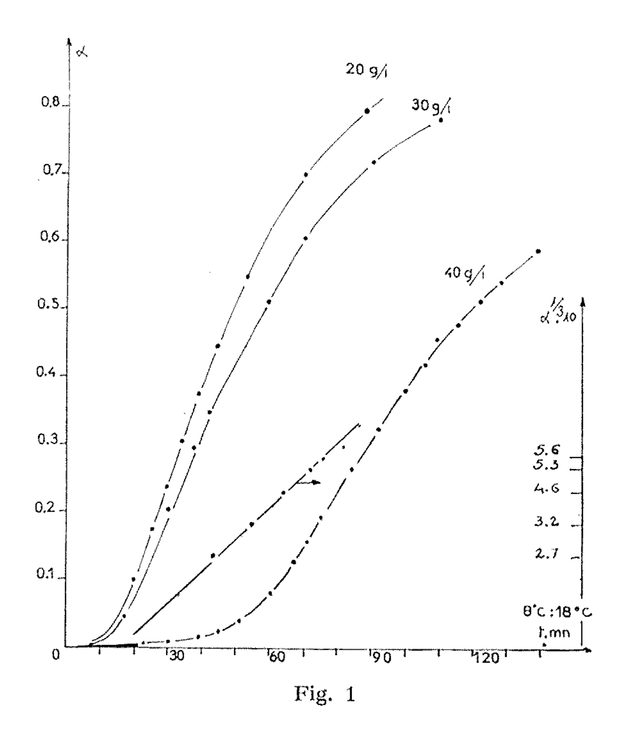


Fig. 1

niacal. Nous avons choisi l'éthylène diamine tétraacétique (E. D. T. A.), étudié par ailleurs [2] dont nous évitons le caractère réducteur décelable au-delà de 40°C. Nous avons retenu l'hydrazine comme réducteur car les films produits à l'aide d'autres substances, le glucose par exemple sont sensibles à l'oxydation [3].

La cinétique d'oxydoréduction est accessible par mesure du volume d'azote dégagé et de la masse de métal déposé sur des lames de verre plan nettoyées au mélange sulfochromique.

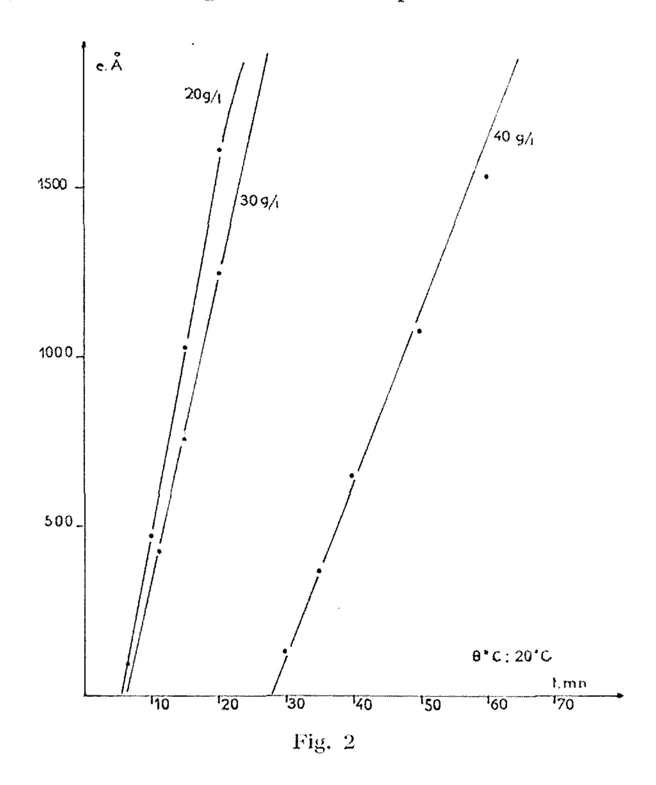


Fig. 2

La composition du bain est, par litre de solution :

250 cm³	$AgNO_3$	à 40 g/l
250	»	NH_3, H_2O	à 20-21 %
250	»	E. D. T. A.	en proportions variables 10, 20, 30 et 40 g/l
250	»	N_2H_4, H_2SO_4	à 5 g/l

Dans ces conditions, la réaction n'est pas immédiate, elle débute après un certain temps de latence t_l variant de 5 à 30 mn suivant la concentration en E. D. T. A.

A température constante, la concentration en E. D. T. A. que nous faisons varier de 10 à 40 g/l intervient sur le temps de latence t_l — t_l est sensiblement proportionnel à la concentration en E. D. T. A. — et sur la vitesse du dépôt (*fig.* 1 et 2).

Nous définissons le phénomène global par le taux d'avancement de la réaction

$$\alpha N_2 = \frac{\text{Volume d'azote à l'instant } t}{\text{Volume d'azote final}} = f(t).$$

La réaction globale, atteinte par le volume d'azote dégagé n'accuse un écart qu'à partir de 30 g/l, ainsi du reste que la formation des films.

L'E. D. T. A. intervient essentiellement sur les stades initiaux de l'oxydo-réduction, en effet si nous portons brutalement de 5 à 40 g/l la concentration du complexant d'un bain en réaction la courbe donnant l'épaisseur du film en fonction du temps $e = g(t)$ n'est pas modifiée.

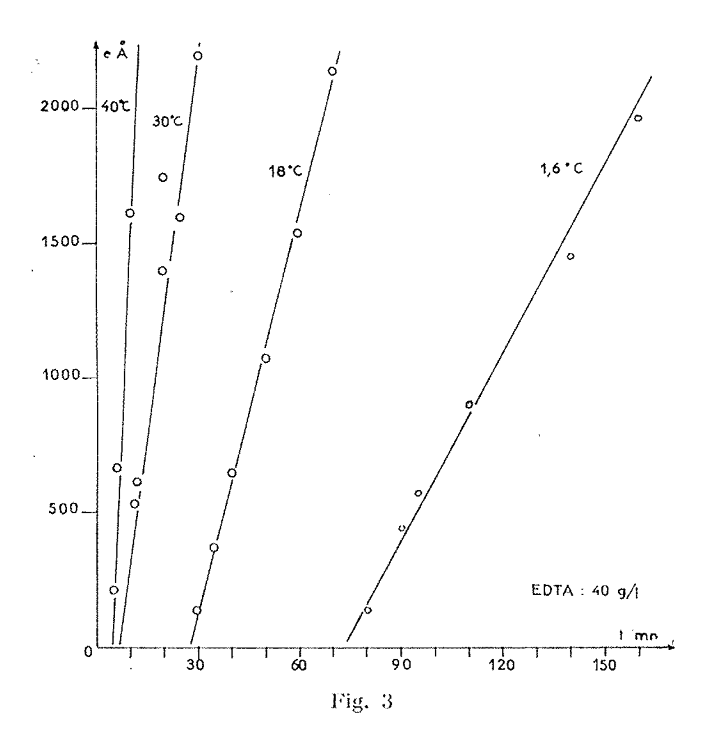


Fig. 3

Les fonctions $\alpha = f(t)$ et $e = g(t)$ ont une allure différente, α est liée à la germination tandis que e se rapporte à la vitesse d'avancement de l'interface.

La germination dans la réaction chimique se produit au sein de la solution. En effet, si nous doublons la surface de contact verre-solution la cinétique du dégagement gazeux n'est pas modifiée. Par ailleurs, nous examinons la cinétique du dépôt sur des lames de verre recouvertes d'épaisseurs variables d'argent de 100 à 1 000 Å. A composition donnée, le temps nécessaire à l'obtention de films de 2 000 Å est le même sur les supports vierges que sur ceux déjà recouverts d'argent. Ainsi le dépôt se fait uniformément et de la même manière sur le verre ou sur l'argent. Les germes seraient tridimentionnels (⁴ᵃ) et leur probabilité d'apparition uniforme, phénomène différent de celui caractérisant les films de nickel phosphore où les germes sont potentiels (⁵).

Caractérisons la réaction globale. — Si nous admettons que $\mathcal{V}(t)$, le volume total des germes, est proportionnel à α la formule classique $\mathcal{V}(t) = \mathrm{K}\ (t - t_l)^{p+q+1}$ définit les premiers stades de la réaction :

t_l, temps de latence — $(t - t_l) = t_1$;

p, dimension des germes ;

q, paramètre définissant la nature de la germination.

Or l'expérience donne $\alpha = \mathrm{K}'\ t_1^3$ (*fig.* 1), soit $p + q + 1 = 3$ pour $0 < \alpha < 0{,}15$. Les germes apparaissant au sein de la solution $p = 3$, donc $q = -1$ ([4 b]), la germination est instantanée.

La température exerce à toute concentration en complexant une influence importante sur le temps de latence et la vitesse du dépôt (*fig.* 3), la variation de/dt permet d'atteindre l'énergie d'activation apparente à partir de la loi d'Arrhenius $de/dt = \mathrm{K} \exp(\mathrm{E/RT})$.

D'après Delmon ([4 c]), cette énergie n'a qu'une signification très relative mais elle permet de comparer les effets du complexant.

Nous trouvons :

C, concentration en E. D. T. A. : 10; 20; 30 et 40 g/l;

E, 4,10; 4,02; 3,4 et 1,92 kcal.mole^{-1}.

E décroît avec 1/C. Lorsque C tend vers zéro, E tend vers une limite de 4,15 kcal.mole^{-1}, valeur comparable à celle trouvée par T. H. James ([6]), 5,8 kcal.mole^{-1}, le réducteur étant l'hydroxylamine.

Les premiers résultats des mesures électriques montrent que l'organisation cristalline est d'autant meilleure que l'épaisseur est plus forte et que la quantité d'E. D. T. A. est plus faible : en effet, l'augmentation de conductivité sous l'influence d'un apport d'énergie thermique est faible dans un matériau dont la structure est proche de celle caractérisant son équilibre thermodynamique.

(*) Séance du 11 septembre 1972.

(1) H. Freundlich et D. Steiner, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1081.
(2) J. Fléchon et F. Chavane, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, p. 3143.
(3) O. Dony-Hénault, *Bull. Sc. Acad. Roy. Belge*, 29, 1943, p. 145.
(4) B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Édition Technip, 1969; (*a*) chap. III, p. 97; (*b*) chap. III, p. 104; (*c*) chap. VII, p. 261.
(5) J. Fléchon, *Thèse*, Faculté des Sciences de Nancy, 1960.
(6) T. H. James, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 648.

Laboratoire de Physique
de dépôts métalliques,
Faculté des Sciences,
Université de Nancy I,
54000 *Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

THERMOCHIMIE. — *Température de l'aluminium pendant sa combustion dans les mélanges oxygène-argon, dans l'azote et dans l'air.* Note (*) de M. **Robert Bouriannes**, présentée par M. Edmond A. Brun.

Dans les mélanges d'oxygène et d'argon, ainsi que dans l'air, les sphères d'aluminium de 3 mm s'enflamment lorsqu'elles sont portées à la température de fusion de l'alumine, mais leur combustion ne devient autonome que si le métal atteint sa température d'ébullition. Dans l'azote, à la pression de 40 bars, l'inflammation a lieu à une température de l'ordre de 1600 K.

1. Poursuivant l'étude [(1), (2), (3)] de la combustion de sphères d'aluminium, nous avons cherché à déterminer l'évolution de leur température. Dans ce but, nous avons repris certaines de nos expériences en complétant nos observations à l'aide de deux dispositifs, utilisés parfois simultanément. Le premier, destiné à nous informer sur l'évolution de la température moyenne de la sphère, comportait un thermocouple réalisé avec deux fils de 0,5 mm de diamètre dont l'un (en tungstène à 25 % de rhénium) pénétrait jusqu'au centre de la sphère d'aluminium de 3 mm de diamètre et dont l'autre (W à 3 % Re) servait de support (4) à cette dernière. La température était déduite des enregistrements de la différence de potentiel aux bornes du thermocouple, étalonné en repérant les paliers correspondant à des valeurs identifiables de la température (fusion et ébullition de l'aluminium, par exemple).

Le second dispositif était constitué par un pyromètre optique permettant d'enregistrer le rayonnement infrarouge ($6{,}5 < \lambda < 10\ \mu m$, avec un maximum à $\lambda_M = 8\ \mu m$) issu d'une surface de 2 mm de diamètre sur la sphère. Ce pyromètre, considéré comme monochromatique pour $\lambda = 8\ \mu m$, avait été étalonné par nous avec un corps noir.

Connaissant, pour certaines températures θ_K lues sur les enregistrements pyrométriques, les températures vraies T_K (de fusion de l'aluminium et de l'alumine notamment), nous avons pu déterminer les valeurs correspondantes du facteur d'émission $e_{\lambda_M T_K}$.

Ayant constaté que ce facteur variait peu avant la combustion et pendant le refroidissement, nous avons utilisé ses valeurs pour déterminer, à partir des températures lues θ, les températures vraies T pendant ces périodes (5).

2. *Combustion dans l'oxygène-argon.* — Les expériences ont porté sur la combustion :

— autonome dans le mélange de concentration molaire en oxygène $X = 0{,}4$ sous la pression $p = 1$; 10 et 15 bars, puis dans les mélanges $X = 0{,}2$; 0,3 et 0,4 à $p = 10$ bars;

— entretenue dans le mélange $X = 0{,}3$ à $p = 0{,}8$ bar,

et nous ont permis de distinguer quatre périodes que nous avons respectivement désigné : inflammation, combustion, fin de combustion, refroidissement (*cf.* la figure 1 reproduisant un enregistrement pyrométrique réalisé lors de la combustion dans le mélange $X = 0,4$; $p = 10$ bars).

La période d'inflammation est caractérisée par trois paliers de température $\theta_A = 610$ K, $\theta_B = 960$ K et $\theta_C = 1230$ K lues sur les enregistrements pyrométriques et correspondant respectivement à la fusion de l'aluminium (932 K), de l'alumine (2 130 K) et à l'ébullition de l'aluminium (3 350 K à 10 bars). Le facteur monochromatique ($\lambda_M = 8$ μm) d'émission

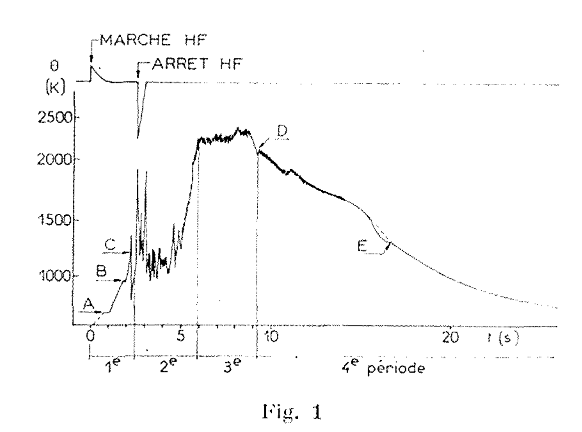


Fig. 1

de la surface visée a successivement pour valeurs $e_{\lambda_M T} = 0,36$; 0,34 et 0,4; c'est-à-dire qu'il varie peu, compte tenu de la précision (± 5 %) avec laquelle il est déterminé.

Le début de la combustion vive se manifeste à la fusion de l'alumine après une durée de chauffage de l'ordre de 3/4 du délai τ_0 nécessaire à l'inflammation et déterminé précédemment [1], mais la combustion ne devient autonome qu'à l'ébullition de l'aluminium qui survient à la fin de ce délai τ_0 dont la valeur est ainsi vérifiée *a posteriori*.

Le début de la période de fin de combustion est défini par la disparition de la flamme. La température du métal, de l'ordre de T = 2 450 K, décroît à la fin de cette période jusqu'à T = 2 310 K (point de solidification de l'alumine) et le facteur d'émission est $e_{\lambda_M T_D} = 0,92$.

Pendant la période de refroidissement (température finale : 300 K) le point E ($\theta_E = 1390$ K) correspond à la solidification à la température de 1530 K du composé $2\,Al_2O_3\text{-}5\,WO_3$ résultant [2] de la combinaison de l'alumine avec le tungstène oxydé du support [3], à cette température $e_{\lambda_M T_E} = 0,89$. En observant, sur d'autres enregistrements, effectués en combustion incomplète, le palier de solidification de l'aluminium, nous

avons constaté que le facteur d'émission est voisin de 0,92 pendant toute cette période.

Signalons enfin qu'à basse pression ($p = 0,8$ bar; $X = 0,3$) pendant la combustion entretenue, la température de surface de la sphère reste comprise entre celle de fusion de l'alumine et celle d'ébullition de l'aluminium. On peut encore distinguer les quatre périodes précédentes, mais l'amplitude des fluctuations du signal pyrométrique pendant la deuxième période (où une flamme mince, détachée, entoure la sphère) est nettement plus faible que dans le cas de la combustion autonome.

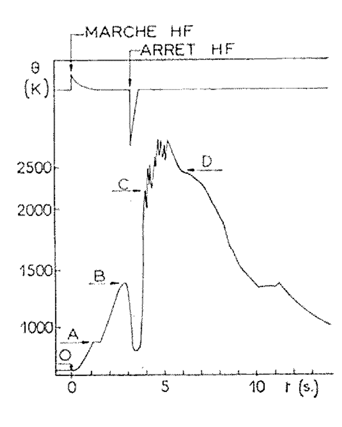


Fig. 2

3. *Combustion dans l'azote.* — Trois périodes ont pu être distinguées : chauffage, combustion et refroidissement (*cf.* la figure 2, reproduisant un enregistrement réalisé lors de la combustion sous 40 bars).

— Période de chauffage : le palier A ($\theta_A = 850$ K) correspond à la fusion (932 K) de l'aluminium, et par conséquent, $e_{\lambda T_A} = 0,84$. La température passe ensuite par un maximum B ($\theta_B = 1400$ K) pour lequel se produit l'inflammation, et auquel correspond, avec $e_{\lambda_M T_B} = 0,84$, une température de $T_B = 1620$ K, sensiblement supérieure à celle (1380 K) citée par Barrère [6] pour $p = 27$ bars.

— Combustion : la température indiquée par le pyromètre est de l'ordre de $\theta = 2\,450$ K, après une diminution momentanée (B — C) que n'ont pas révélés les enregistrements thermoélectriques. Cette période se termine par un palier D ($\theta_D = 2\,270$ K) que nous attribuons à la solidification (2 470 K) du nitrure d'aluminium. Dans cette hypothèse, le facteur d'émission serait $e_{\lambda T_D} = 0,94$ et la température de combustion égale à $T = 2\,680$ K.

— Refroidissement : la diminution de la température jusqu'à 300 K, s'effectue d'une manière peu reproductible et aucun point particulier n'a pu être repéré.

4. *Combustion dans l'air.* — Les trois paliers, enregistrés pour $\theta = 690$, 1010 et 1170 K pendant la période de chauffage correspondent respectivement à la fusion de l'aluminium, à l'inflammation dans l'azote et à la fusion de l'alumine, et conduisent à une même valeur $e_{\lambda T} = 0{,}4 \pm 0{,}02$ du facteur d'émission, très voisine de celle ($0{,}38 \pm 0{,}02$) observée lors de la combustion de l'aluminium dans les mélanges O_2-A.

Comme dans ces derniers mélanges, le début de combustion a lieu lorsque le métal est à la température de fusion de l'alumine.

Cette constatation confirme que l'alumine formée à la surface de l'aluminium par oxydation lente au début du chauffage tend à empêcher le développement de la combustion [6]. Comme nous l'avons constaté, cette combustion ne devient autonome et totale que lorsque l'aluminium, porté à l'ébullition, fracture la couche liquide d'alumine et vient au contact direct de l'oxydant.

(*) Séance du 18 septembre 1972.

[1] R. Bouriannes et N. Manson, *Comptes rendus*, 270, série A, 1970, p. 1546.

[2] R. Bouriannes et N. Manson, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 561.

[3] R. Bouriannes, A. Hardy et N. Manson, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 817.

[4] R. Bouriannes et N. Manson, *Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract.*, 5, 1968, p. 5-11.

[5] J. L. Waring, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, n° 9, 1965, p. 493-494.

[6] M. Barrère, O. N. E. R. A., T. P. n° 735, 1969.

[7] Par exemple, pour $\theta_A = 600$ K, température lue à laquelle correspond, pour $T_A = 932$ K, la fusion de l'aluminium, le facteur d'émission est $e_{\lambda_M T_A} = 0{,}35$ ($\pm 0{,}02$, compte tenu de l'incertitude de $\pm$ 10 K sur la valeur de θ_A) et en conséquence, à la température lue $\theta = 960$ K ($\pm$ 10 K) correspond la température vraie $T = 2\,200 \pm 200$ K.

Laboratoire d'Énergétique,
E. R. A. 18,
École Nationale Supérieure
de Mécanique et d'Aérotechnique,
rue Guillaume - VII - le - Troubadour,
86034 *Poitiers,*
Vienne.

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude du mécanisme d'oxydo-réduction du platine en milieu* H_2SO_4, N, *par analyse de son comportement à l'état stationnaire*. Note (*) de Mme **Éliane Momot** et M. **Guy Bronoël**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans ce travail, nous montrerons que nous pouvons compléter les informations déjà obtenues [1] concernant l'oxydoréduction du platine, en analysant la relation existant entre la quantité d'électricité, q, correspondant au recouvrement stationnaire en oxyde de la surface, et le potentiel E de l'électrode. En effet, il est évident que la forme analytique de la courbe $q = f(E)$ dépend du mécanisme impliqué dans l'oxydoréduction de la surface.

Des déterminations expérimentales ont été effectuées sur un échantillon de platine polycristallin ayant subi, après polissage mécanique, 20 cycles de traitements électrochimiques du type Gilman [2]. L'électrolyte est une solution N, H_2SO_4, la température étant maintenue à 22°C.

La détermination de la quantité q, d'électricité correspondant à l'oxydation de la surface en son état stable, au potentiel E, est effectuée en intégrant la courbe $I = f(t)$ obtenue en réponse à une impulsion potentiostatique de niveau E, l'électrode étant initialement au potentiel $E_0 = 350$ mV. De cette quantité intégrale doit être soustraite la quantité correspondant aux effets capacitifs.

Dans le cas d'une réaction de transfert, qui peut être précédée d'une étape d'adsorption, mais où la cinétique de cette dernière est tellement rapide devant celle du transfert qu'elle ne saurait intervenir dans l'expression de la cinétique réactionnelle observée, on peut écrire

$$\text{(1)} \qquad Pt + H_2O \rightarrow Pt.OH + H^+ + e^-.$$

Si η est la surtension, correspondant à l'écart existant entre le potentiel E appliqué à l'électrode et le potentiel d'équilibre $E\,q$ de la réaction (1), à l'état stationnaire le courant global étant nul, on peut écrire

$$\text{(2)} \qquad k_0 [H_2O] (q_0 - q) \exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} = k'_0 [H^+] q \exp - \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}$$

et

$$\text{(3)} \qquad q = \frac{q_0}{1 + A \exp - \dfrac{z F \eta}{RT}}$$

ou

$$\text{(4)} \qquad \operatorname{Log} \frac{1-\theta}{\theta} = \operatorname{Log} A - \frac{z F \eta}{RT},$$

avec

$$\frac{q}{q_0} = \theta \qquad \text{et} \qquad A = \frac{[H^+]}{[H_2O]} \frac{K'_0}{K_0}$$

K_0 et K'_0 sont des constantes contenant les termes énergétiques de transfert.

Donc, en traçant Log $(1-\theta)/\theta$ en fonction de la surtension η, on doit observer une relation linéaire. L'expérience ne confirme pas ces prévisions.

Par ailleurs, si l'on se réfère à une hypothèse que nous avions déjà formulée ([3]) suivant laquelle le transfert est précédé d'une étape d'adsorption dont la cinétique ne peut être considérée comme infiniment rapide :

$$H_2O + Pt \rightleftharpoons Pt.H_2O_{ad}, \tag{5}$$

$$\overleftarrow{K}[(1-\theta) - (Pt.H_2O_{ad})][H_2O] = \overrightarrow{K}[Pt.H_2O_{ad}] \tag{6}$$

et

$$Pt.H_2O_{ad} \rightleftharpoons Pt.OH + H^+ + \varepsilon^-, \tag{7}$$

$$K_0[Pt.H_2O_{ad}] \exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} = K'_0 [H^+] \theta \exp - \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \tag{8}$$

et que cette cinétique d'adsorption obéit à une loi simple sans interaction, on peut montrer que la relation $\theta = f(\eta)$ est analogue à (4). Le terme A comprend toutefois le ΔG d'adsorption

$$A = \frac{K'_0}{K_0} \frac{\overleftarrow{K} + \overrightarrow{K}}{\overrightarrow{K}} \frac{[H^+]}{[H_2O]}.$$

Par conséquent, un tel formalisme ne peut rendre compte des résultats observés.

D'autre part, si l'on admet que l'adsorption de l'eau met en jeu des phénomènes d'interaction, c'est-à-dire que l'isotherme caractéristique est du type

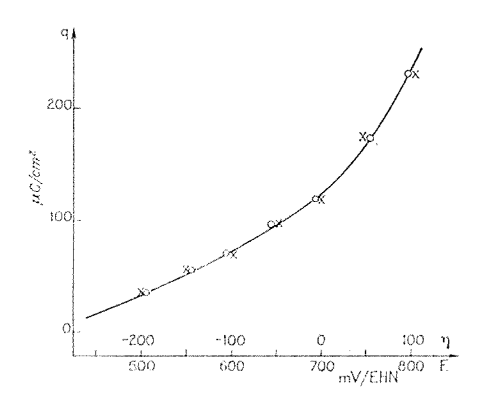
$$\frac{1 - H_2O_{ad}}{H_2O_{ad}} = K \exp \frac{\Delta G}{RT} \exp - \gamma (H_2O_{ad}), \tag{9}$$

cette adsorption étant suivie d'un transfert simple, on obtient finalement

$$\text{Log}\left(\frac{1-\theta}{\theta}\right) + \frac{zF\eta}{RT} = \text{Log} \frac{\overleftarrow{K}}{\overrightarrow{K}} \frac{K'_0}{K_0} \frac{[H^+]}{[H_2O]} + \text{Log}\left[\frac{\overrightarrow{K}}{\overleftarrow{K}}[H_2O] + \exp\left(\gamma \frac{K'_0}{K_0}[H^+]\,\theta \exp - \frac{zF\eta}{RT}\right)\right]. \tag{10}$$

La relation ainsi obtenue est difficile à vérifier. En revanche, nous verrons plus loin que la forme avec laquelle s'identifient les résultats expérimentaux ne peut, même au prix de simplifications, provenir de l'équation (10).

Considérons maintenant un phénomène de transfert qui se caractérise par des phénomènes d'interaction entre espèces constituant l'oxyde. De plus, on admettra d'une façon générale, que l'acte de transfert est précédé par une réaction d'adsorption simple, qui pourra être exprimé par (5) et (7).



Variation de q (quantités d'électricité) en fonction de la surtension.

○ résultats expérimentaux;

× résultats théoriques en prenant pour terme d'interaction dans l'oxyde $[\exp - 2\gamma(\theta - \theta^2)]$.

Si θ^* est le recouvrement en complexe $Pt.H_2O$ et θ le recouvrement en oxyde, on disposera des deux relations suivantes :

$$\vec{K}[(1-\theta)-\theta^*][H_2O] = \overleftarrow{K}\,\theta^*, \tag{11}$$

$$K_0\,\theta^* \exp\frac{\alpha z F \eta}{RT} \exp\gamma'\theta = K'_0\,\theta\,[H^+] \exp - \frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT} \exp\gamma''\theta, \tag{12}$$

en les combinant, on peut tirer :

$$\text{Log}\,\frac{1-\theta}{\theta} + \frac{z F \eta}{RT} = \text{Log}\,A + 2\gamma\theta \qquad \text{avec} \quad A = \frac{\overleftarrow{K} + \vec{K}}{\vec{K}}\,\frac{K'_0}{K_0}\,\frac{[H^+]}{[H_2O]}. \tag{13}$$

On constate que la forme donnée par (13) est bien vérifiée expérimentalement pour un domaine de potentiel compris entre 450 et 700 mV (4). En revanche, on peut constater qu'une telle forme ne peut être équivalente à celle donnée par l'équation (10).

Si l'on admet que le domaine d'existence de PtOH est limité anodiquement au potentiel de 800 mV [(1), (3)], il convient, pour rendre compte de la fonction expérimentale $q = f(E)$ dans tout le domaine compris entre 400 et 800 mV de donner une forme moins simplifiée au terme d'interaction : $\exp - 2\gamma(\theta - \theta^2)$ au lieu de $\exp - 2\gamma\theta$. La figure montre la validité de cette identification. Comme θ est connu expérimentalement,

on peut déterminer la constante γ d'interaction dont la valeur est alors de l'ordre de 24. Ce coefficient d'interaction peut provenir de la mise en jeu de phénomènes très différents : répulsion ou attraction entre les sites oxydés, hétérogénéité énergétique des sites, réorganisation superficielle.

En définitive, il a été montré que l'étude du recouvrement en fonction du potentiel permettrait de mettre en évidence, associés au transfert de charge, des phénomènes d'interaction mis en jeu dans les oxydes formés. De plus, ces résultats sont compatibles avec la possibilité de couplage avec une réaction préalable d'adsorption de l'eau, étape dont l'implication se révèle indispensable pour rendre compte du comportement de ce système à l'état transitoire.

(*) Séance du 31 juillet 1972.

(1) E. Momot et G. Bronoël, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1485.
(2) S. Gilman, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2657.
(3) E. Momot, M. Bonnemay et G. Bronoël, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 2108.
(4) S. Schuldiner, T. Warner et B. Piersma, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 343.
(5) V. I. Luk'Yanycheva, V. I. Tikhomirova et V. S. Bagotskii, *Elektrokhimiya*, 1, 1965, p. 262.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92360 *Bellevue, Hauts-de-Seine.*

SPECTROCHIMIE. — *Étude par spectroscopie proche infrarouge de la structure de quelques solutions salines.* Note (*) de Mme **Jeanne François**, transmise par M. Georges Champetier.

De nombreux travaux ont été consacrés récemment à l'étude de la structure de l'eau et de ses solutions salines. Il semble, qu'à l'heure actuelle, le modèle selon lequel l'eau serait constituée d'espèces différentes, ait la faveur de certains théoriciens et soit compatible avec l'expérience. C'est ainsi que l'on a utilisé les techniques spectroscopiques (infrarouge et Raman) mais les interprétations qui ont été proposées ne sont pas suffisamment étayées pour qu'il soit possible d'utiliser ces techniques comme un moyen d'étude des phénomènes d'hydratation. Dans le but d'appliquer ces techniques à l'étude des interactions ion-molécule d'eau dans des systèmes concentrés tels que les gels ou les membranes, nous avons entrepris une étude systématique des solutions de perchlorate de sodium et d'acétate de potassium dans le proche infrarouge. Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de la température et de la concentration sur la bande d'absorption de l'eau située à 1,45 μ. Notre but est d'établir, dans le cas de ces deux solutés de nature différente, les limites de signification de certaines données souvent utilisées pour définir l'influence des sels sur la structure de l'eau.

Tous les spectres sont enregistrés sur un spectrographe « Cary » 14. Les cellules de mesure en quartz de 1 mm d'épaisseur sont thermostatées au 1/10°C.

Dans le cas de l'eau pure, Mc Cabe, Subramanian et Fischer ont montré que le maximum de la bande d'absorption se déplace vers les petites longueurs d'onde quand la température augmente. Ils ont enregistré les spectres différentiels en température correspondant à la différence des spectres obtenus pour deux températures T et T_0; leur forme traduit l'existence d'un équilibre entre deux espèces d'eau principales : une qui absorbe à 1,41 μ l'espèce la plus libre, l'autre absorbant à 1,49 μ l'espèce la plus liée. Ils ont identifié cette dernière comme étant de l'eau structurée à la façon de la glace et existant suivant le modèle classique, à l'intérieur de « clusters ». Selon ces auteurs, l'espèce la plus libre comporte des molécules d'eau « une fois liée ». Cette interprétation est en contradiction avec d'autres travaux [(2), (3), (4)]. Les spectres différentiels montrent également l'existence d'un point isosbestique. En outre, pour interpréter complètement les spectres, on est obligé d'admettre l'existence d'une espèce d'eau intermédiaire dont la concentration ne varierait pratiquement pas avec la température. Des résultats semblables ont été obtenus dans d'autres domaines de l'infrarouge ou en spectroscopie Raman. Pour suivre l'évolution de la structure de l'eau, on calcule généralement le rapport

des absorptions correspondant aux deux espèces principales. A partir de ce rapport et en traçant le diagramme d'Arrhenius pour l'équilibre entre les deux espèces, on peut déterminer, ΔH_0, l'enthalpie libre de la transformation d'une molécule d'une espèce en une molécule de l'autre espèce. Les deux paramètres, rapport des absorptions (ici $A_r = A_{1,49\,\mu}/A_{1,41\,\mu}$) ainsi que ΔH_0 ont souvent été utilisés dans l'étude de l'influence de solutés sur la structure de l'eau. La figure 1 représente leur variation à 25°C

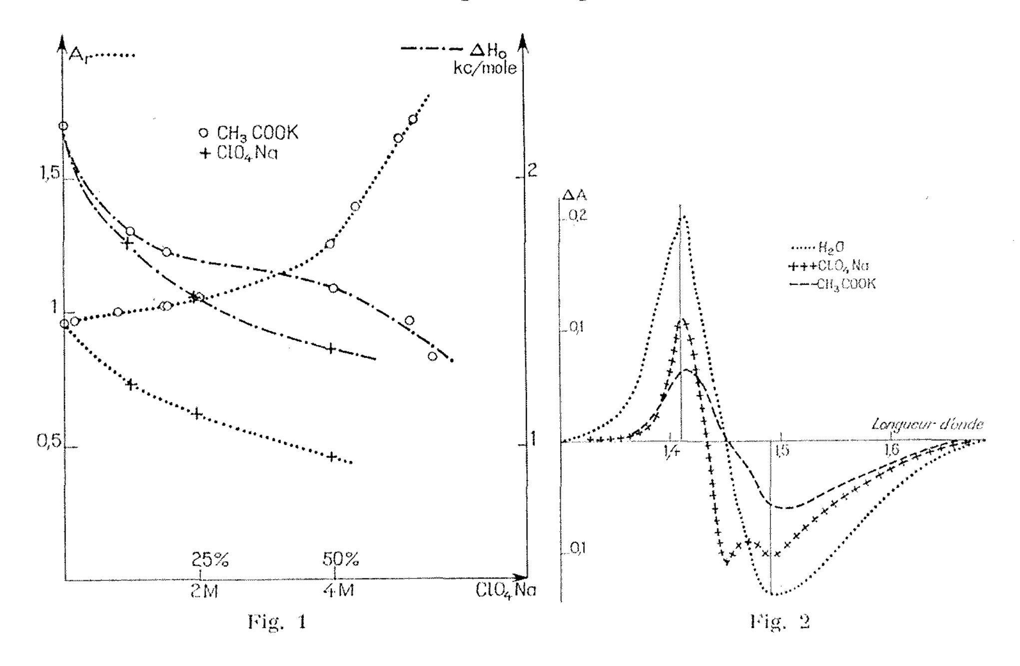


Fig. 1 Fig. 2

avec la concentration en perchlorate de sodium et en acétate de potassium. On constate que A_r diminue dans le cas du perchlorate, ce qui est un résultat bien connu, tandis qu'il augmente pour les solutions d'acétate traduisant, en première approximation un renforcement de la structure de l'eau. Dans les deux cas, ΔH_0 diminue; pour une solution de perchlorate de sodium nous trouvons une valeur de ΔH_0 égale à 1,68 kc/Mole, peu différente de celle, égale à 1,64 kc/Mole, déterminée par Worley et Klotz (4). Ces auteurs attribuent la diminution de l'enthalpie avec la concentration en sel à la diminution des forces de liaisons des molécules d'eau. Cette explication, peu précise, est en outre très insuffisante si l'on considère que, dans le cas des solutions d'acétate, ΔH_0 diminue également alors que la variation de A_r peut être interprétée comme un renforcement de la structure de l'eau.

On a souvent décrit de façon très schématique l'influence d'un sel dans l'eau disant qu'il renforce ou qu'il détruit sa structure quand, comme sous l'effet d'une variation de température, il semble déplacer l'équilibre

entre les deux espèces principales. Si un tel modèle correspondait à la réalité, l'enthalpie de transformation devrait rester constante puisqu'elle traduit la différence des énergies des deux espèces en équilibre. Nos résultats semblent en contradiction avec cette interprétation et M. H. Baron et C. de Lozé ont montré, en étudiant par spectroscopie infrarouge des solutions salines par la méthode de solvants mixtes, que les interactions ion-molécules d'eau sont importantes et sont responsables de l'existence au sein de la solution d'espèces d'eau, constitués de molécules de solvatation, inexistantes dans l'eau pure.

Dans le cas du perchlorate de sodium, Walrafen a montré par spectroscopie Raman, que le point isosbestique obtenu en comparant à une même température des solutions de différentes concentrations est située à la même longueur d'onde d'absorption que le point isosbestique déterminé par l'étude thermique de l'eau pure ([5]). Le dernier travail de Mc Cabe et coll. ([1]) met au contraire en évidence sur les spectres différentiels en concentration un épaulement net à 1,45 μ dans la partie négative. Nous voyons que, tandis que le premier de ces résultats est en faveur du modèle simple que nous venons d'exposer, le deuxième semblerait montrer l'existence d'un phénomène plus complexe. Pour essayer de lever cette contradiction, nous avons étudié les spectres différentiels pour certaines de nos solutions.

La figure 2 représente les spectres différentiels obtenus entre 25 et 70°C pour l'eau pure, pour une solution de perchlorate de sodium et une solution d'acétate de potassium (contenant 63 % de sel). Nous voyons que le spectre de l'eau présente un maximum très net à 1,41 μ et un minimum à 1,49 μ, le point isosbestique étant situé à 1,45 μ. Dans le cas du perchlorate, on remarque que le point isosbestique s'est déplacé jusqu'à 1,43 μ environ et que dans la partie négative du spectre apparaît un épaulement à 1,45 μ tandis que demeurent un maximum et un minimum à 1,41 et 1,49 μ. Le spectre correspondant à l'acétate présente un maximum large entre 1,41 et 1,42 μ et un minimum également moins net pour l'eau entre 1,49 et 1,50 μ.

Une première conclusion s'impose : contrairement à ce qui se passe dans l'eau pure, il n'y a plus deux espèces principales en équilibre dans les solutions.

L'augmentation de la bande à 1,45 μ qui apparaît dans les spectres différentiels montre que l'effet destructeur du perchlorate sur la structure de l'eau s'accompagne non seulement de l'augmentation de la quantité d'eau libre (1,41 μ), mais aussi d'un dédoublement des espèces liées intervenant dans l'équilibre, l'une étant l'eau organisée des « clusters » (1,49 μ), l'autre étant une espèce qui existe dans l'eau en quantité faible et constante dans tous le domaine de température. Si l'on suppose que l'effet du perchlorate consiste à empêcher la formation de « clusters »

de taille aussi importante que dans l'eau pure, on peut interpréter ce résultat en attribuant la longueur d'onde d'absorption de 1,45 μ aux molécules d'eau situées à la surface de ces édifices organisés. On conçoit que la diminution de la taille de ces derniers s'accompagne de l'augmentation de la quantité des molécules d'eau situées à leur surface relativement à la quantité des molécules intérieures. Buijs et Choppin ont interprété de la même manière les spectres d'absorption de l'eau et des solutions salines dans le domaine de 1,20 μ.

Dans le cas des solutions d'acétate, il semble que l'espèce intermédiaire (1,45 μ) possède comme dans l'eau une concentration constante quand la température augmente, puisque le point isosbestique reste situé à 1,45 μ. Si l'on calcule le rapport des absorptions, $\Lambda_{1,45}/\Lambda_{1,49}$, on constate qu'il diminue quand la concentration augmente. On remarque par ailleurs qu'il semble exister une espèce d'eau liée absorbant à une longueur d'onde supérieure à 1,49 μ et une espèce libre absorbant à 1,42 μ. Ces résultats pourraient s'interpréter en supposant que l'eau forme des « clusters » importants en s'organisant aussi bien autour des cations que des anions. La nature des anions, capables de former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, favorise aux concentrations élevées, la formation de paires d'ions séparés par l'eau. Les molécules d'eau ainsi liées à la fois au cation et à l'anion pourraient être responsables de l'absorption à 1,495 et 1,50 μ.

En conclusion, nous pouvons dire que la technique de spectroscopie proche infrarouge, est capable de fournir de renseignements qualitatifs sur la structure des solutions et sur les phénomènes d'hydratation. Néanmoins, la seule utilisation de paramètres tels que ΔH_0 et Λ_r ne peut en aucun cas conduire à une interprétation satisfaisante. L'étude des spectres différentiels conduit à des hypothèses qui tiennent mieux compte des interactions spécifiques ion-molécule d'eau mais qui mériteraient d'être confirmées par d'autres techniques.

(*) Séance du 16 août 1972.

(1) W. C. Mc Cabe, S. Subramanian et H. F. Fischer, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 4360.
(2) G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 114.
(3) K. Buijs et G. R. Choppin, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 2035.
(4) J. D. Worley et I. M. Klotz, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 2868.
(5) G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, 52, 1970, p. 4176.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67000 Strasbourg,
Bas-Rhin.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de la décomposition thermique de quelques composés nitronitrosés dimères solides par analyse spectrale infrarouge.* Note (*) de M. **Maurice Colette**, présentée par M. Henri Normant.

Des échantillons de pseudonitrosites de diverses origines, soumis à une élévation progressive et continue de la température, subissent à des températures variables, suivant le produit étudié, mais toujours inférieures au point de fusion, une série de transformations au cours desquelles on note la disparition progressive des groupements azotés. L'analyse des gaz indique qu'à chacune de ces transformations correspond le dégagement de gaz divers : NO, NO_2, N_2O, CO_2,....

Dans une étude précédente [1] nous avons montré que le pseudonitrosite de l'indène, produit fondant à 105°, soumis à une élévation progressive de la température commençait à se détériorer à partir de 60°. L'analyse des gaz [2] montre qu'à partir de cette température il y a émission de monoxyde d'azote et de monoxyde de diazote. A 70° on observe également la formation de dioxyde de carbone.

Nous avons voulu savoir si les résultats obtenus précédemment étaient valables pour d'autres composés nitronitrosés dimères.

Pour nos essais, nous avons utilisé, d'une part une cellule chauffante « RIIC » liquide-solide du type VL-T_2 pour connaître l'évolution de nos produits sous l'influence de la température (ici, nous nous sommes borné à étudier l'évolution des bandes entre 1200 et 1700 cm^{-1}); d'autre part, pour nos analyses de gaz émis pendant la décomposition de nos produits, nous avons utilisé une cuve chauffante « RIIC » pour échantillons gazeux du type GH-9 (là, nous avons étudié la totalité du spectre obtenu).

Tous nos spectres ont été enregistrés sur un appareil « Beckman » IR 9 à double faisceau.

Nous avons étudié successivement les pseudonitrosites du β-éthylstyrolène (F 112-115° déc.), du β, β-diméthylstyrolène (F 117° déc.), de l'orthochlorostyrolène (F 109° déc.), du parafluorostyrolène (F 110° déc.) et du méthyl-2 butène-2 (F 112° déc.).

Dans les spectres de nos produits, pris à 25°, nous notons quatre bandes importantes :

A 1200-1230 cm^{-1}, bande moyenne à faible, attribuée à la vibration de valence ν_{NO} du composé nitrosé dimère.

A 1370-1380 cm^{-1}, bande forte avec épaulement due à la vibration de valence ν_{NO_2} symétrique et au nujol.

A 1460-1470 cm^{-1}, bande très forte due au nujol, confondue avec la bande δ_{C-H} des groupements CH_2.

A 1560 cm^{-1}, bande moyenne due à la vibration ν_{NO_2} antisymétrique.

Dans la cellule à gaz, où nous avons fait le vide, nous observons parfois

à la température ambiante quelques très faibles bandes à 820, 1230, 1390 et 1750 cm^{-1}. Ces bandes sont dues à l'émission d'un peu de NO_2 inclus dans quelques-uns de nos produits.

1. Pseudonitrosite du β-éthylstyrolène. — Jusqu'à 75° le produit étudié reste stable. A partir de cette température, la bande ν_{NO} diminue progressivement et elle disparaît à 90-95°. Les trois autres bandes n'ont subi apparemment aucune modification. Elles restent identiques jusqu'à 150° environ, ce qui montre que la fusion à 112° n'a aucune influence sur elles. A 150° nous notons une très forte diminution de la bande ν_{NO_2} antisymétrique. Dans le spectre des gaz, nous constatons que le monoxyde d'azote commence à se dégager vers 80° mélangé avec du dioxyde d'azote (doublet faible à 1600-1630 cm^{-1}). A 90° le dégagement de NO est devenu intense (bandes à 1800 cm^{-1}) et il apparaît du monoxyde de diazote (doublet à 2 220-2 250 cm^{-1}). Le dégagement de ces gaz s'accentue à mesure que croît la température. A 120°, juste après la fusion, du dioxyde de carbone apparaît (large bande à 2 400 cm^{-1}). Au-delà, le dégagement de NO, N_2O se stabilise alors que celui de CO_2 s'accentue.

2. Pseudonitrosite du β, β-diméthylstyrolène. — Ce n'est que vers 90° que la bande ν_{NO} commence à diminuer. A 100°, elle disparaît. A 130°, la bande ν_{NO_2} antisymétrique à 1550 cm^{-1} subit une diminution importante.

Dans l'analyse de gaz, on note à 100° l'apparition d'une quantité importante de monoxyde d'azote et de monoxyde de diazote en quantité moindre. A 120° l'émission de NO et de N_2O est devenue intense. A 150°, CO_2 apparaît et son dégagement devient intense à 200°.

3. Pseudonitrosite du parafluorostyrolène. — Dès 70° la bande ν_{NO} à 1200 cm^{-1} s'atténue. A 80° elle a disparu; alors que la bande ν_{NO_2} antisymétrique à 1570 cm^{-1} a fortement diminué. A 120° cette bande disparaît à son tour.

Dans l'étude des gaz, à 60° on constate que le monoxyde d'azote commence à se dégager. A 75° l'émission de NO est intense et du monoxyde de diazote ainsi que du dioxyde de carbone apparaissent jusqu'à 105°, c'est surtout NO qui se dégage puis à partir de cette température précédant de peu la fusion l'émission de N_2O (bande forte avec doublet à 2 220 cm^{-1}) et de CO_2 (bande large à 2 400 cm^{-1}) devient intense. A 125° le dégagement de NO se ralentit fortement alors que l'émission de N_2O et de CO_2 se poursuit jusque vers 160°.

4. Pseudonitrosite de l'orthochlorostyrolène. — A 80° la bande ν_{NO} commence à disparaître. A 85° elle a disparu alors que la bande ν_{NO_2} antisymétrique a déjà fortement diminué. Le produit subit donc des transformations importantes avant la fusion à 109°.

A 80°, dans l'étude des gaz on a un dégagement important de monoxyde et de dioxyde d'azote. En même temps il apparaît du monoxyde de diazote en quantité plus faible et ce qui est remarquable c'est que le dioxyde de carbone fait son apparition.

A 90°, le dégagement de N_2O et CO_2 s'est fortement intensifié jusqu'à 130°, les pics dus à ces gaz ne font que s'accentuer.

A 165° le dégagement de CO_2 est devenu considérable et l'on a des spectres complexes.

5. Pseudonitrosite du méthyl-2 butène-2. — A partir de 65° le produit commence à évoluer et à 80° la bande ν_{NO} a totalement disparu. A 200°, on note une diminution sensible de la bande ν_{NO_2} antisymétrique qui disparaît à 160°.

L'analyse spectrale infrarouge des gaz émis pendant cette décomposition montre qu'à partir de 75°, il se dégage des quantités moindres de monoxyde d'azote et de monoxyde de diazote. A 90°, CO_2 apparaît. L'émission gazeuse reste cependant modeste jusqu'à 140°.

De cette étude infrarouge, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Tous les pseudonitrosites étudiés perdent leur groupement nitroso avant la fusion. Ils commencent généralement à se détériorer vers 60°. A cette température, le groupement nitro est souvent peu altéré, mais au-delà de 120° la bande ν_{NO_2} antisymétrique est peu visible ce qui indique donc une nouvelle détérioration du produit. L'analyse des gaz émis pendant ce chauffage progressif et continu montre que NO se dégage en premier (vers 60° pour le pseudonitrosite du parafluorostyrolène, vers 80-100° pour les autres pseudonitrosites). N_2O apparaît, soit en même temps que NO, soit à une température légèrement supérieure, mais en quantité plus faible.

Le dégagement de ces deux gaz s'accentue à mesure que la température augmente. Le dioxyde de carbone, signe d'une décomposition profonde du produit, peut apparaître soit avant la fusion soit après.

(*) Séance du 18 septembre 1972.

(1) M. Colette, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 952.
(2) M. Colette, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1047.

Faculté des Sciences de Tunis,
Département de Chimie,
Campus Universitaire,
Tunis, Tunisie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'ammoniac gazeux sur le trioxyde de molybdène et le paramolybdate d'ammonium : obtention de l'orthomolybdate* $(NH_4)_2MoO_4$; *passage aux polymolybdates par décomposition thermique.* Note (*) de MM. **François Rémy, René Mercier, Kanchana Keowkamnerd** et **Jean-Jacques Hantzpergue**, transmise par M. Georges Champetier.

L'action de l'ammoniac gazeux sur le trioxyde de molybdène solide et sur le paramolybdate d'ammonium solide ou en solution aqueuse conduit à l'obtention d'un produit de formule MoO_3, 2 NH_3, H_2O. Les formes monocristallines obtenues permettent de l'identifier à l'orthomolybdate d'ammonium $(NH_4)_2MoO_4$ préparé par action d'une solution aqueuse d'ammoniac sur le trioxyde de molybdène. L'évolution thermique de ce corps, sous atmosphères contrôlées, conduit à différents molybdates d'ammonium.

Dans le cadre d'une étude générale de l'action de l'ammoniac sur les oxydes et les oxychlorures de molybdène VI, nous avons été conduits à envisager les modalités de l'action de NH_3 sur le trioxyde MoO_3.

Selon Rosenheim (1) et Watts et Davies (2), l'ammoniac liquide réagit sur le trioxyde de molybdène pour donner une combinaison d'addition MoO_3, 3 NH_3 que ces auteurs considèrent comme étant le sel diammonique de l'acide aquoammonomolybdique de formule $(NH_4)_2HMoO_3N$.

Nous pouvions penser qu'en faisant passer un courant d'ammoniac — séché préalablement sur sodium — sur MoO_3 dans diverses conditions de température, on obtiendrait ce même corps. Or, si l'étude thermogravimétrique de la fixation conduit bien à une augmentation de poids très voisine de celle que l'on observerait pour un tel composé, l'analyse chimique du produit obtenu montre qu'il répond à la formule MoO_3, 2 NH_3, H_2O et son spectre infrarouge permet de mettre en évidence la formation d'ions NH_4^+ et MoO_4^{--}. Il semble donc bien que l'on soit en présence d'orthomolybdate d'ammonium, l'eau nécessaire à la réaction provenant — en régime dynamique — d'un séchage insuffisant de l'ammoniac.

Afin de confirmer la formation de ce corps et les étapes intermédiaires possibles de la réaction, nous avons d'abord cherché à mettre en évidence les caractéristiques radiocristallographiques et infrarouge de l'orthomolybdate d'ammonium.

Caractérisation de l'orthomolybdate de référence. — Les méthodes classiques de préparation de l'orthomolybdate consistent :

— soit (3), à saturer d'ammoniac gazeux à 0°C une solution aqueuse à 150 g/l de paramolybdate $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, 4 H_2O;

— soit (4), après dissolution de MoO_3 dans une solution chaude d'ammoniaque concentrée, à saturer la solution ainsi obtenue par de l'ammoniac gazeux.

Cette seconde méthode a permis à Gatehouse d'isoler des monocristaux et d'attribuer à $(NH_4)_2MoO_4$ une maille monoclinique dont les paramètres sont les suivants :

$$a = 12{,}68\ \text{Å}, \quad b = 6{,}51\ \text{Å}, \quad c = 7{,}84\ \text{Å}, \quad \beta = 117^\circ.$$

Nous avons, pour notre part, repris la première technique qui permet également d'obtenir des monocristaux. Ceux-ci se présentent en plaques minces dont les grandes faces sont pseudo-hexagonales. Une étude complète d'un monocristal au moyen de chambres de Weissenberg et de précession nous a permis de déterminer les paramètres de la maille cristalline. Celle-ci est monoclinique et l'observation des clichés des différentes strates permet de conclure à l'absence systématique des nœuds répondant à la condition : $h + k + l \neq 2n$.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Gatehouse, mis à part des valeurs légèrement plus faibles pour les arêtes de la maille élémentaire.

Voici les paramètres obtenus à 20°C en utilisant la radiation K_α du cuivre :

$$a = 12{,}55\ \text{Å} \pm 0{,}04\ \text{Å}, \quad b = 6{,}47\ \text{Å} \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$c = 7{,}75\ \text{Å} \pm 0{,}02\ \text{Å}, \quad \beta = 117^\circ \pm 15'.$$

Le groupe d'espace dans lequel cristallise $(NH_4)_2MoO_4$ est vraisemblablement C_{2h}^3 puisque $(NH_4)_2MoO_4$ est isomorphe de K_2MoO_4 dont la structure a été publiée par Gatehouse.

Par ailleurs, le spectre infrarouge est caractéristique et renferme les bandes correspondant aux vibrations des ions NH_4^+ et MoO_4^{2-}.

		822	1401	1622	2 800	3160
Fréquences (cm^{-1})		822	1401	1622	2 800	3160
Attribution	Mode de vibration	ν_3	ν_4	$2\nu_3$	$2\nu_4$	ν_3
	Ions responsables	MoO_4^{2-}	NH_4^+	MoO_4^{2-}	NH_4^+	NH_4^+

Action de NH_3 et des mélanges ($NH_3 + H_2O$) sur MoO_3. — La phase solide obtenue par action d'un courant d'ammoniac sur MoO_3 dans les conditions évoquées ci-dessus s'identifie indiscutablement à l'orthomolybdate d'ammonium et cette phase reste identique à elle-même lorsque l'on fait varier la température dans les limites $-60 + 80$°C. Le temps de réaction dépend de la température et est minimal à 17°C et voisin de 40 h.

Lorsque l'ammoniac est distillé plusieurs fois sur sodium de façon à diminuer la teneur en eau résiduelle, la réaction devient de plus en plus lente. Après séchage très soigné et étuvage des tubes, on n'observe plus aucune réaction.

Il semble donc bien qu'il suffise de traces d'eau pour que la formation de l'orthomolybdate ait lieu.

L'étude systématique de l'action d'un mélange gazeux renfermant à la fois NH_3 et H_2O sur MoO_3 conduit aux résultats suivants :

1° Tant que le rapport $p\,NH_3/p\,H_2O$ est supérieur à une valeur de l'ordre de 10 %, il se forme uniquement de l'orthomolybdate.

La vitesse de la réaction dépend, à une température donnée, de ce rapport. Le temps minimal conduisant à une réaction complète est de 3 h à 25°C pour un rapport $p\,NH_3/p\,H_2O = 35$ %.

2° Lorsque le rapport $p\,NH_3/p\,H_2O$ est inférieur à une valeur de l'ordre de 10 % à 20°C, on observe la formation simultanée de paramolybdate et d'orthomolybdate. En présence d'eau seule, il se forme le paramolybdate.

3° Dans le domaine de formation de $(NH_4)_2MoO_4$, aucun composé intermédiaire n'est décelable. Les spectres de rayons X et les spectres infrarouges révèlent seulement la superposition des spectres de MoO_3 et de ceux de l'orthomolybdate.

La réaction peut donc être schématisée :

$$2\,NH_3 + H_2O + MoO_3 \rightleftarrows (NH_4)_2MoO_4.$$

4° L'analyse des courbes thermogravimétriques ainsi que l'analyse chimique des phases solides au cours de la réaction montrent que, durant la totalité de celle-ci, NH_3 et H_2O se fixent simultanément et avec la même vitesse. Toutefois, une analyse cinétique précise des courbes obtenues se révèle prématurée et nous ne l'avons pas tentée.

Stabilité et évolution thermique de l'orthomolybdate d'ammonium. — Nous nous sommes ensuite naturellement intéressés à la stabilité de ce composé.

Nous avons d'abord remarqué que le passage de l'orthomolybdate au paramolybdate était réversible et s'écrivait

$$\underset{\text{(ortho)}}{7\,(NH_4)_2MoO_4} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(para)}}{(NH_4)_6Mo_7O_{24}, 4\,H_2O} + 8\,NH_3$$

La réaction (1) n'a lieu qu'en présence d'une certaine tension de vapeur d'eau et la réaction (2) a lieu sous courant d'ammoniac.

Nous avons ensuite observé que la décomposition thermique, sous diverses atmosphères, conduit, suivant la nature de celles-ci, à différents molybdates.

— Sous *air humide*, on observe deux mécanismes suivant les conditions de température :

— pour des températures inférieures à 30°C on obtient directement le paramolybdate sans intermédiaire,

— pour des températures supérieures à 40°C la formation de bimolybdate d'ammonium a lieu et correspond au schéma

$$\underset{\text{(ortho)}}{MoO_3, 2\,NH_3, H_2O} \rightarrow \underset{\text{(bi)}}{2\,MoO_3, 2\,NH_3, H_2O} + 2\,NH_3 + H_2O,$$

puis

$$7\,(2\,MoO_3,\ 2\,NH_3,\ H_2O) + 7\,H_2O \rightarrow 2\,(7\,MoO_3,\ 6\,NH_3,\ 7\,H_2O) + 2\,NH_3;$$
(bi) (para)

— avec un accroissement de température la décomposition se poursuit par formations successives des penta, tri et tétramolybdates d'ammonium selon

$$5\ (\ MoO_3,\ 2\,NH_3,\ H_2O) \rightarrow 5\,Mo_3O,\ 4\,NH_3,\ 2\,H_2O + 6\,NH_3 + 3\,H_2O,$$
(ortho) (penta)

$$3/5\,(5\,MoO_3,\ 4\,NH_3,\ 2\,H_2O) \rightarrow 3\,MoO_3,\ 2\,NH_3,\ H_2O + 2/5\,NH_3 + 1/5\,H_2O,$$
(penta) (tri)

$$4/3\,(3\,MoO_3,\ 2\,NH_3,\ H_2O) \rightarrow 4\,MoO_3,\ 2\,NH_3,\ H_2O + 2/3\,NH_3 + 1/3\,H_2O.$$
(tri) (tétra)

— Sous *air sec* ainsi que sous *azote sec*, la décomposition thermique de l'orthomolybdate ne permet d'obtenir que les tri et tétramolybdates.

— Enfin, sous *ammoniac sec*, les stades penta et trimolybdates sont les seuls observés et dès 500°C, nous avons remarqué que le trioxyde de molybdène était réduit à l'état d'oxyde de molybdène II noir.

Il nous a donc été possible de préparer l'orthomolybdate d'ammonium par quatre voies distinctes, de préciser sa structure, et d'étudier sa stabilité thermique dans diverses conditions.

Cet orthomolybdate d'ammonium facilement accessible permet ensuite l'obtention de toute la série des molybdates moins riches en eau et en ammoniac et même éventuellement de préparer l'oxyde MoO dont, à notre connaissance, il n'existait jusqu'alors pas de préparation simple.

(*) Séance du 18 septembre 1972.

(1) A. Rosenheim et Jacobson, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 50, 1906, p. 297 et 96, 1916, p. 142.

(2) G. Watts et D. Davies, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2041.

(3) W. Biltz et G. Balz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 170, 1928, p. 338.

(4) B. M. Gatehouse et P. Leverett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 5, 1969, p. 849.

Laboratoire de Chimie-Physique,
Faculté des Sciences,
32, *rue Mégevand,*
25000 *Besançon,*
Doubs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique de quelques fluorophosphates simples et doubles de cations alcalins.* Note (*) de MM. **Jean Durand**, **William Granier**, **Serge Vilminot** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

Mise en évidence et étude cristallographique de composés fluorophosphates simples : $(NH_4)_2PO_3F.H_2O$, $(NH_4)_2PO_3F$, K_2PO_3F, Rb_2PO_3F et double NH_4LiPO_3F. Leurs constantes cristallographiques (groupe d'espace et paramètres de maille) sont données. Les résultats sont présentés en comparaison avec les sulfates et séléniates homologues.

Une série de composés ferroélectriques de formule générale $M^INH_4BX_4$ (avec $BX_4 = SO_4^{2-}$ ou SeO_4^{2-}, et M^I = métal alcalin) a été mise en évidence ([1]). La présence de nombreuses liaisons N—H...O semble expliquer ce caractère. Pour déterminer leur influence sur les propriétés électriques, il nous a paru intéressant d'introduire, dans un même cristal, des liaisons soit uniquement N—H...F soit à la fois N—H...O et N—H...F. Dans ce deuxième cas, l'anion tétraédrique BX_4 envisagé est PO_3F^{2-}. En effet, les groupements SO_4^{2-} et PO_3F^{2-} sont isoélectroniques et les rayons ioniques de P^{5+} et S^{6+} sont de l'ordre de 0,34 Å. Cette Note rassemble les premiers résultats obtenus.

Si quelques phases « fluorophosphates » ont été isolées depuis les travaux de Lange ([2]), les seules données cristallographiques connues sont dues à Walford ([3]) et Robinson ([4]). Ces auteurs ont déterminé les constantes de maille respectivement de $PbPO_3F$ et K_2PO_3F. Leurs résultats semblent confirmer la ressemblance structurale avec les sulfates correspondants.

TABLEAU I

Constantes de maille de K_2BX_4

Système orthorhombique, groupe d'espace P*nam*

	K_2SO_4 ([7])	K_2PO_3F Ce travail	K_2PO_3F Robinson ([4])	K_2SeO_4 ([8])
a (Å)	$7,48_{5\pm1}$	$7,55_{4\pm1}$	$7,54_{3\pm5}$	$7,66_{1\pm4}$
b (Å)	$10,06_{7\pm2}$	$10,17_{1\pm1}$	$10,1_{6\pm1}$	$10,46_{6\pm8}$
c (Å)	$5,72_{6\pm1}$	$5,95_{4\pm1}$	$5,95_{3\pm5}$	$6,00_{3\pm3}$
V_x (Å³)	431,5	$457_{4\pm2}$	456,2	481,32
ρ_x (g/cm³)	2,658	2,579	$2,56_{5\pm5}$	3,052
ρ_{obs} (g/cm³)	2,621	2,570	$2,5_{5\pm2}$	3,032
Z	4	4	4	4

Le fluorophosphate d'ammonium $(NH_4)_2PO_3F$, H_2O est préparé selon la méthode de Lange ([2]). Les fluorophosphates de potassium K_2PO_3F et

de rubidium Rb_2PO_3F, ont été synthétisés, en milieu aqueux, en utilisant la réaction

$$Ag_2PO_3F + 2\,MCl \rightarrow M_2PO_3F + 2\,AgCl,$$

avec M = K ou Rb.

Les valeurs approximatives des paramètres cristallographiques de ces trois sels ont été déterminées par les méthodes du monocristal, valeurs ensuite affinées par calcul sur ordinateur à l'aide des données des diffractogrammes Debye-Scherrer enregistrés avec une précision de ± 1/100 de degré θ de Bragg.

TABLEAU II

Constantes de maille de Rb_2BX_4

Système orthorhombique, groupe d'espace P*nam*

	Rb_2SO_4 (9)	Rb_2PO_3F	Rb_2SeO_4 (10)
a (Å)	7,801	$7,87_{9\pm1}$	$8,0_{1\pm1}$
b (Å)	10,416	$10,55_{6\pm1}$	$10,8_{5\pm1}$
c (Å)	5,965	$6,12_{3\pm1}$	$6,1_{8\pm1}$
V_x (Å³)	484,6	509,2	537,1
ρ_x (g/cm³)	3,658	3,510	3,881
ρ_{obs} (g/cm³)	—	—	$3,85_{3\pm1}$
Z	4	4	4

TABLEAU III

Constantes cristallographiques de $(NH_4)_2BX_4$

	$(NH_4)_2PO_3F.H_2O$	$(NH_4)_2PO_3F$	$(NH_4)_2SO_4$ (5)
$a \pm 0,003$ Å	6,308	7,945	7,782
$b \pm 0,003$ Å	8,317	11,352	10,636
$c \pm 0,003$ Å	12,758	6,047	5,993
$\beta \pm 0°,05$	98°40	—	—
$V_x \pm 0,1$ Å³	662,2	544,9	496,0
ρ_x (g/cm³)	1,525	1,633	1,541
ρ_{osb} (g/cm³)	1,527	—	—
Z	4	4	4
Système	Monoclinique	Orthorhombique	
Groupe d'espace	$P\,2_1/c$	P*nam*	

Le fluorophosphate d'ammonium $(NH_4)_2PO_3F.H_2O$ est efflorescent à la température ambiante et se transforme en sel anhydre $(NH_4)_2PO_3F$ stable jusque vers 100°C. L'étude cristallographique de ce dernier a été faite sur poudre par isotypie avec le sulfate d'ammonium (5).

Dans les tableaux I, II et III sont indiqués le système cristallin, le groupe d'espace, ainsi que les paramètres, le volume V_x de la maille, les masses volumiques calculées ρ_x et observées ρ_{obs} et le nombre de motifs par maille. Une comparaison de ces données avec celles des sulfates et séléniates correspondants permet de constater que le tétraèdre PO_3F a un volume compris entre ceux des tétraèdres SO_4 (S—O = 1,46 Å) et SeO_4

(Se—O = 1,65 Å). Les diffractogrammes de chaque phase ont été indexés avec précision.

En solution aqueuse, par réaction des fluorophosphates d'ammonium et de lithium, nous avons obtenu le sel double $LiNH_4PO_3F$. Les monocristaux se présentent sous forme de bâtonnets allongés suivant l'axe *b*. Comme pour les sels simples ci-dessus, le système cristallin et les paramètres de maille ont été déterminés par la méthode du cristal tournant et du rétigraphe.

$LiNH_4PO_3F$: monoclinique, groupe d'espace $P\,2_1/c$:

$$a = 5{,}463 \pm 0{,}004\ \text{Å}, \qquad d_x = 2{,}057\ \text{g/cm}^3,$$
$$b = 5{,}049 \pm 0{,}004\ \text{Å}, \qquad V_x = 396{,}1\ \text{Å}^3,$$
$$c = 14{,}362 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \qquad Z = 4,$$
$$\beta = 90^o82 \pm 0{,}01^o.$$

Son diffractogramme est indexé jusqu'à un angle de Bragg $\theta = 30^o$.

Dans les mêmes conditions, par réaction entre les fluorophosphates d'ammonium et de potassium et contrairement aux résultats de Neels et Grunze ([6]) qui signalaient l'existence d'un sel double NH_4KPO_3F, nous avons mis en évidence l'existence de deux solutions solides :

— l'une $K_{2-x}(NH_4)_xPO_3F$ avec $0 \leq x \leq 1{,}75$ de structure K_2PO_3F orthorhombique;

— l'autre $(NH_4)_{2-x}K_xPO_3F.H_2O$ avec $0 \leq x \leq 0{,}20$ de structure $(NH_4)_2PO_3F.H_2O$ monoclinique.

La loi de Vegard est bien vérifiée dans les deux cas, et les composés donnent de très beaux monocristaux.

Ces premiers résultats concrétisent l'isomorphisme existant entre les sulfates et fluorophosphates.

L'étude cristallographique systématique se poursuit, d'une part sur les sels simples $M^I_2PO_3F$, d'autre part sur les sels doubles $M^IM'^IPO_3F$.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

([1]) Aleksandrove et Krupnaya, *Soviet Physics, Solid State*, 12, nº 4, 1970, p. 804.
([2]) Lange, *Chem. Ber.*, B 62, 1929, p. 793.
([3]) Walford, *Acta Cryst.*, 22, 1967, p. 324.
([4]) Robinson, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 925.
([5]) Schlemper et Hamilton, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 4498.
([6]) Neels et Grunze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 360, 1968, p. 284.
([7]) Gaultier et Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 105.
([8]) Kalman, Stephens et Cruikshank, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 1451.
([9]) Wyckoff, *Crystal Structures*, 3, 1965.
([10]) Gattow, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 419.

Laboratoire de Chimie minérale C,
ERA 314,
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 Montpellier-Cedex,
Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique du système* SnS_2-Na_2S. Note (*) de Mme **Françoise Vermot-Gaud-Daniel** et M. **Jean-Claude Jumas**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système SnS_2-Na_2S permet de mettre en évidence les quatre phases cristallines Na_4SnS_4, $Na_6Sn_2S_7$, Na_2SnS_3 et $Na_4Sn_3S_8$ caractérisées par leurs diagrammes de poudre. Une étude radiocristallographique conduite sur monocristal montre que Na_4SnS_4 cristallise dans le système quadratique et Na_2SnS_3 dans le système monoclinique.

De nombreux thiostannates alcalins ont été préparés depuis très longtemps par voie humide. Nous pensons plus particulièrement aux travaux de Kuhn (1), Ditte (2) ou E. E. Jelley (3) qui mettent en évidence des phases de formules M_2SnS_3, $x\,H_2O$ ou M_4SnS_4, $x\,H_2O$, avec M = Na, K.

TABLEAU I

$n = Na_2S/SnS_2$	Formule	Conditions d'obtention d'une poudre bien cristallisée	Conditions d'obtention de monocristaux
2/3	$Na_4Sn_3S_8$	500°C/3 jours	–
1	Na_2SnS_3 (bt)	500°C/3 jours	750°C/2 jours Refroid. : 16°C/h
	Na_2SnS_3 (ht)	Trempe à 600°C	
3/2	$Na_6Sn_2S_7$	550°C/3 jours	–
2	Na_4SnS_4	550°C/3 jours	850°C/1 jour Refroid. : 16°C/h

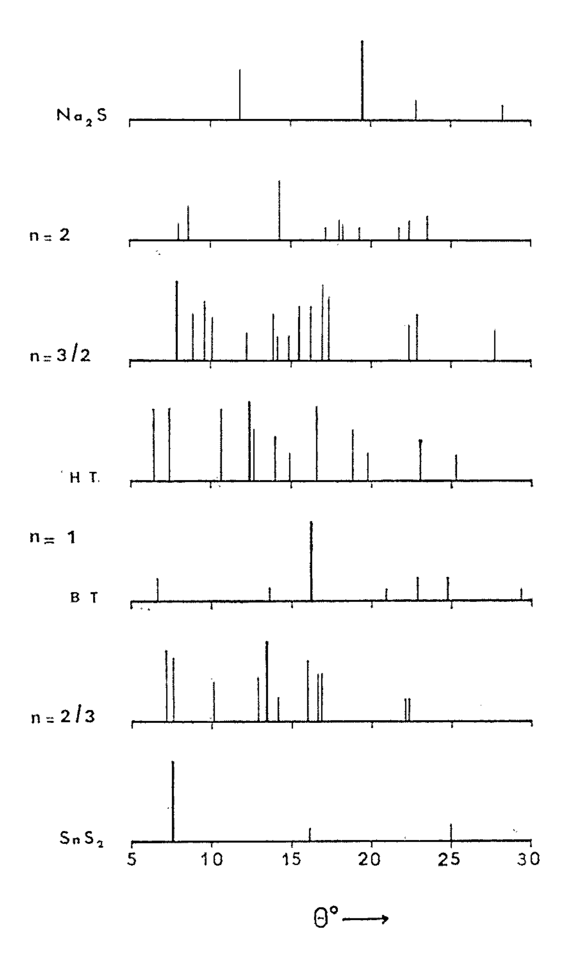
TABLEAU II

	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres (Å)	Z	ρ^{20}_{mes} (g/cm³)	ρ_{calc} (g/cm³)
Na_2SnS_3 (bt)	Monoclinique	C 2/c ou C c	a = 6,640 (3) b = 11,499 (5) c = 13,439 (6) β = 99,47 (3)	8	3,39	3,43
Na_4SnS_4	Quadratique	$P\,\bar{4}2_1c$	a = 7,837 (3) c = 6,950 (3)	2	2,64	2,64

Plus récemment, B. Krebs, S. Pohl et W. Schiwy (4) ont précisé les données cristallographiques et structurales de $Na_4Sn_2S_6$, 14 H_2O et Na_4SnS_4, 14 H_2O.

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier le système disulfure d'étain-monosulfure de sodium par réaction dans l'état solide. Pour cela nous avons exploré la totalité du système en effectuant des mélanges pour diverses

valeurs du rapport $n = Na_2S/SnS_2$ dans un domaine de températures compris entre 400 et 1000°C avec des temps de traitement de l'ordre de trois à quatre jours. Les produits de réactions sont étudiés par analyse radiocristallographique. Cette analyse a permis de mettre en évidence plusieurs phases qui correspondent à des valeurs de n égales à 2, 3/2, 1



et 2/3, auxquelles nous pouvons attribuer les formules globales Na_4SnS_4, $Na_6Sn_2S_7$, Na_2SnS_3 et $Na_4Sn_3S_8$. D'autre part, pour $n = 1$, nous avons isolé une deuxième variété allotropique en effectuant une trempe à 600°C. L'analyse thermique montre que la transition s'effectue à une température de 540°C,

$$Na_2SnS_3\ (bt) \overset{540^\circ C}{\rightleftharpoons} Na_2SnS_3\ (ht).$$

Dans le tableau I nous présentons les conditions expérimentales d'obtention des produits bien cristallisés et sur la figure nous avons schématisé

TABLEAU III

Na_2SnS_3 (bt)

d_{mes}	d_{calc}	h k l	I_m	d_{mes}	d_{calc}	h k l	I_m
6,6216	6,6278	0 0 2	54	1,9893	1,9894	2 0 $\bar{6}$	30
5,7487	5,7493	0 2 0	<5	1,9163	1,9164	0 6 0	30
3,3139	3,3139	0 0 4	6	1,8412	1,8413	3 3 1	9
3,2757	3,2747	2 0 0	18		1,8411	3 3 3	
	3,2741	1 3 $\bar{1}$		1,7059	1,7060	2 0 6	<5
3,1486	3,1487	2 0 $\bar{2}$	9		1,7057	1 3 $\bar{7}$	
	3,1487	1 3 1		1,6581	1,6590	3 3 $\bar{5}$	9
2,7592	2,7611	2 0 2	100		1,6590	0 6 $\bar{4}$	
	2,7604	1 3 $\bar{3}$			1,6570	0 0 8	
2,5487	2,5485	1 3 3	<5	1,6542	1,6540	2 6 0	<5
	2,5482	2 0 $\bar{4}$		1,5872	1,5876	1 3 7	7
2,1591	2,1586	2 0 4	15		1,5874	2 0 $\bar{8}$	
	2,1581	1 3 $\bar{5}$		1,5724	1,5744	4 0 $\bar{4}$	15
					1,5744	2 6 2	

TABLEAU IV

Na_4SnS_4

d_{mes}	d_{calc}	h k l	I_m	d_{mes}	d_{calc}	h k l	I_m
5,5345	5,5419	1 1 0	21	2,0178	2,0179	3 1 2	24
5,1929	5,1999	1 0 1	43	1,9951	1,9942	2 0 3	<5
3,9172	3,9187	2 0 0	<5	1,9600	1,9594	4 0 0	<5
3,4793	3,4750	0 0 2	6	1,9332	1,9327	2 1 3	30
3,4137	3,4135	2 0 1	12	1,8863	1,8859	4 0 1	<5
3,1794	3,1767	1 0 2	7	1,8475	1,8473	3 3 0	<5
3,1313	3,1296	2 1 1	100	1,8440	1,8429	3 2 2	<5
2,9453	2,9441	1 1 2	13	1,8335	1,8335	4 1 1	10
2,6018	2,6000	2 0 2	15	1,7533	1,7525	4 2 0	15
2,4753	2,4784	3 1 0	25	1,7366	1,7375	0 0 4	<5
2,4687	2,4677	2 1 2	21	1,7335	1,7333	3 0 3	<5
2,4466	2,4454	3 0 1	6	1,6686	1,6677	4 1 2	<5
2,3351	2,3344	3 1 1	15	1,6586	1,6579	1 1 4	<5
2,1750	2,1737	3 2 0	6	1,6321	1,6312	3 3 2	<5
2,1670	2,1665	2 2 2	10	1,5857	1,5852	3 2 3	<5
2,0741	2,0746	3 2 1	16	1,5656	1,5648	4 2 2	<5

les diffractogrammes (pour le rayonnement $CuK\alpha_1 \lambda = 1,5405$ Å) de ces différents composés ainsi que ceux des produits de départ.

Des traitements à haute température suivis de refroidissements lents ont permis d'obtenir des monocristaux de Na_2SnS_3 (bt) et Na_4SnS_4 (tableau I). L'étude radiocristallographique de ces deux composés a été

menée à l'aide d'une chambre de Weissenberg fonctionnant en équi-inclinaison. Les principales données cristallographiques ainsi obtenues pour ces deux phases cristallines sont rassemblées dans le tableau II. Les paramètres ont été affinés à partir des données des diagrammes de poudre qui sont présentés dans les tableaux III et IV (distances interréticulaires expérimentales et calculées, intensités relatives et indexation des différents plans de diffraction). Les masses volumiques ont été déterminées par pycnométrie à 20°C dans le benzène.

Une étude structurale détaillée est en cours.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) KUHN, *Liebigs Ann.*, 84, 1852, p. 110.

(2) DITTE, *Ann. Chim. Phys.*, 8, n° 12, 1907, p. 240.

(3) E. E. JELLEY, *J. Chem. Soc.*, London, 1933, p. 1580.

(4) B. KREBS, S. POHL et W. SCHIWY, *Angew. Chem.*, 82, n° 21, 1970, p. 884.

Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. 314,
Chimie des Matériaux,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier,*
Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure de l'ion binucléaire* $(UO_2)_2F_9^{5-}$ *dans le composé* $K_5(UO_2)_2F_9$. Note (*) de MM. **Nguyen Quy Dao** et **Sadok Chourou**, présentée par M. Paul Bastien.

L'ion binucléaire $(UO_2)_2F_9^{5-}$ mis en évidence dans la structure du composé $K_5(UO_2)_2F_9$ est formé de deux bipyramides pentagonales accolées par un sommet. Les plans de base font entre eux un angle de 120°. Chaque ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$ est entouré de 20 atomes de potassium formant un prisme hexagonal terminé par deux pyramides trigonales.

Dans le cadre des études systématiques menées au laboratoire afin de mettre en évidence de nouveaux types d'ions complexes formés par l'ion uranyle avec des ions halogénures, nous avons étudié la structure du complexe $K_5(UO_2)_2F_9$ à l'aide de la diffraction des rayons X sur un monocristal.

Les caractéristiques de maille ont été déterminées à partir des diagrammes de cristal tournant, de Weissenberg et de précession. De plus, les paramètres ont été affinés à partir du diagramme de poudre à l'aide d'un programme basé sur la méthode des moindres carrés [1]. Le composé cristallise dans le système monoclinique :

$$a = 19{,}860 \pm 0{,}007 \text{ Å}; \quad b = 6{,}110 \pm 0{,}001 \text{ Å}; \quad c = 11{,}706 \pm 0{,}004 \text{ Å};$$
$$\beta = 102^\circ 35' \pm 4'.$$

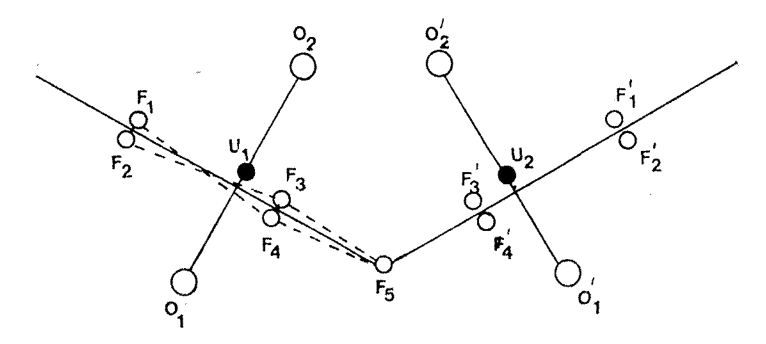
Le groupe spatial est $C\,2/c$. Avec quatre groupements formulaires dans la maille la densité théorique est de 4,35. Ces résultats sont conformes à ceux de Staritzky et Don't Cromer [2]. Le cristal dont les dimensions sont inférieures à 0,01 cm, est monté sur une tête goniométrique de telle façon qu'il tourne autour de son axe binaire. Les intensités diffractées ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg sur des films ayant des temps de pose différents. La longueur d'onde utilisée est celle de la composante K_α du molybdène. Les corrections usuelles de Lorentz, de polarisation et de l'absorption ont été effectuées.

La recherche de la position atomique de l'uranium a été basée sur l'interprétation des projections de la fonction de Patterson sur les trois plans de base. Les positions des atomes de potassium ont été déterminées sur la fonction de densité électronique tridimensionnelle. Les atomes légers ont été localisés sur les séries différences.

L'affinement des paramètres atomiques, en tenant compte de la diffusion anomale de l'atome d'uranium, a été effectué à l'aide du programme SAPHIR de Busing, Martin et Lévy [3]. Pour les 930 réflexions introduites, le facteur de reliabilité est de 0,088 au dernier cycle d'affinement.

La résolution de la structure nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un nouvel ion binucléaire de formule $(UO_2)_2F_9^{5-}$. En effet, l'ion

complexe observé dans la structure (*fig.* 1), peut être considéré comme formé par la condensation de deux ions $UO_2F_5^{3-}$ ayant la forme d'une bipyramide pentagonale ([4]). Pour chaque bipyramide de l'ion bicondensé, l'axe est constitué par l'ion UO_2^{2+} pratiquement linéaire (l'angle O-U-O est égal à 178° ± 3°) la distance moyenne U-O dans l'ion UO_2^{2+} est de



Projection de l'ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$ sur le plan de trace A.

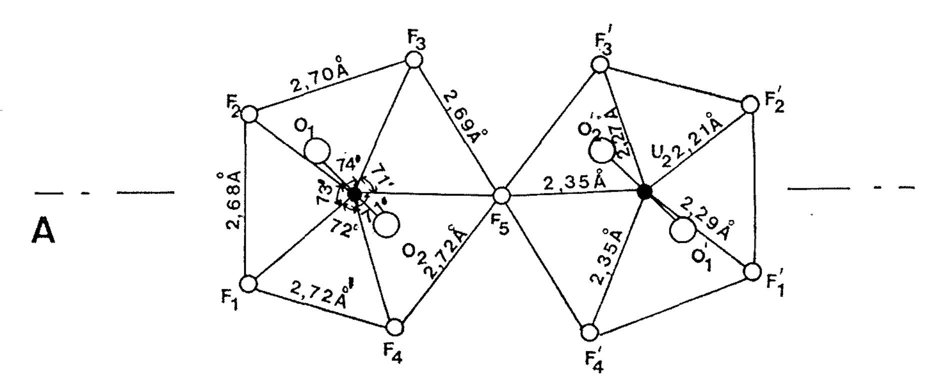


Fig. 1. — Projection de l'ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$ sur le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ de la maille.

1,79 ± 0,08 Å. Les cinq atomes de fluor occupant les sommets du pentagone se placent pratiquement dans un plan perpendiculaire à l'axe O-U-O. La distance U-F est de 2,29 ± 0,06 Å en moyenne.

L'équation du plan moyen formé par l'atome d'uranium U_1 et les atomes de fluor F_1, F_2, F_3, F_4 et F_5 est la suivante :

$$0,75\,x - 2,12\,y + 0,79\,z = 4,56.$$

L'angle que fait ce plan avec l'axe binaire $\vec{b}$ est de 31°, alors que les angles entre ce plan et les plans principaux sont de 68° pour le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ et 66° pour le plan $(\vec{b}, \vec{c})$. Les écarts des atomes par rapport au plan moyen sont

supérieurs aux écarts types des positions atomiques; cependant ils restent assez faibles.

La condensation des deux bipyramides pentagonales $UO_2F_5^{3-}$ pour donner lieu à l'ion binucléaire $(UO_2)_2F_9^{5-}$ se fait par mise en commun d'un sommet du pentagone. Cependant, les axes des deux bipyramides ne sont pas

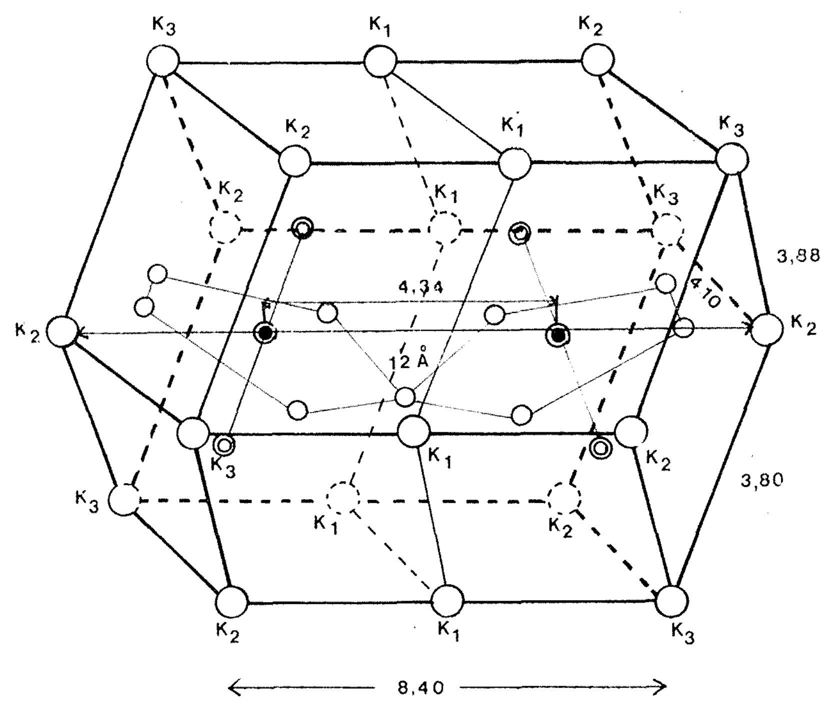


Fig. 2. — Polyèdre de coordination de l'ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$.

parallèles, mais font entre eux un certain angle, l'angle des deux plans moyens des atomes de fluor ayant pour valeur 120°. La distance entre deux atomes d'uranium appartenant aux deux bipyramides liées est de $4{,}34 \pm 0{,}01$ Å.

Lorsque nous considérons l'ensemble de la structure, nous pouvons définir un polyèdre constitué d'ions K^+ entourant l'ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$ (*fig.* 2). Ce polyèdre est un prisme hexagonal terminé par deux pyramides trigonales. Chaque sommet du polyèdre est occupé par un atome de potassium, et il y a en plus un atome au milieu de chaque arête du prisme; il y a donc en tout 20 atomes de potassium entourant l'ion $(UO_2)_2F_9^{5-}$.

Nous constatons que la distance la plus courte entre un atome de potassium et un atome de fluor est de $2{,}50 \pm 0{,}06$ Å, la distance moyenne K-F est de 2,80 Å, alors que la distance K-O est de $2{,}90 \pm 0{,}08$ Å.

L'ion binucléaire $(UO_2)_2F_9^{5-}$ mis en évidence au cours de cette étude n'a pas d'équivalent dans d'autres composés. Cependant, nous pouvons remarquer dans la structure des deux composés : $Cs_2(UO_2)V_2O_8$ et $Ni(UO_2)_2V_2O_8$-4 H_2O [(5), (6)] une disposition analogue des groupements uranyle vis-à-vis des atomes d'oxygène des groupements divanadate $V_2O_8^{6-}$. En effet, dans cette structure, nous observons que les ions UO_2^{2+} forment avec cinq atomes d'oxygène des groupements V_2O_8 voisins une bipyramide pentagonale. Avec cette bipyramide de base deux types d'association sont possibles : soit avec mise en commun d'une arête de base et, dans ce cas, les axes des dipyramides sont parallèles; soit avec mise en commun d'un sommet du pentagone de base et les plans de base font alors entre eux un angle de 160°. C'est ce dernier cas qui présente une analogie avec l'ion complexe binucléaire $(UO_2)_2F_9^{5-}$.

(*) Séance du 11 septembre 1972.

(1) F. Madaule, Programme INDIC-LIPAR, 1970, Communication privée.
(2) E. Staritzky, Don't Cromer et D. I. Walker, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1355.
(3) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Levy, Fortran Crystallographic Least-square Program, O. R. N. L., 1952.
(4) W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, 7, 1954, p. 783.
(5) D. E. Appleman et H. T. Evans Jr, *J. Min. Soc. Amer.*, 50, 1965, p. 825.
(6) J. Borène et F. Cisbron, *Bull. Soc. franç. Min.-Crist.*, 93, 1970, p. 426.

Institut de Chimie,
École Centrale
des Arts et Manufactures,
92290 *Châtenay-Malabry,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de colorants polyméthiniques contenant un ou deux chromophores conjugués, dérivés de benzobithiazoles isomères.* Note (*) de MM. **Patrice Meheux**, **Pierre Lochon** et **Jean Néel**, transmise par M. Georges Champetier.

A partir des sels d'ammonium obtenus par quaternisation uni ou bilatérale des diméthylbenzobithiazoles isomères, on peut synthétiser des dérivés styryliques et des cyanines dont la molécule contient un ou deux chromophores polyméthiniques. Ces nouveaux colorants ont été étudiés par spectrométrie dans le visible.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit la préparation de sels quaternisés unilatéralement ou bilatéralement, dérivés des diméthylbenzobithiazoles isomères (I) et (II).

(I)

(I_b) $MeSO_4^-$

(I_c) $(MeSO_4^-)_2$

(II)

(II_b) $MeSO_4^-$

(II_c) $(MeSO_4^-)_2$

L'activation du substituant méthyle qui est porté par l'atome de carbone adjacent au site ammonium quaternaire permet d'y effectuer des condensations analogues à celles que nous avons décrites dans le cas d'un benzo-

bithiazole symétrique [2]. On peut ainsi introduire dans ces molécules un ou deux chromophores *p*-diméthylaminostyryle A ou de nature polyméthinique B.

A : chromophore *p*-diméthylaminostyryle.

B_T : chromophore polyméthine-cyanine terminé par un hétérocycle thiazolique.

1. Synthèse des colorants. — Les dérivés styryliques sont obtenus en condensant, dans l'éthanol anhydre, le sel d'ammonium quaternaire et le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde.

Pour préparer les monométhinecyanines ($n = 0$), on fait réagir, dans l'anhydride acétique, un dérivé ammonium quaternaire sur un sel ammonium quaternaire du méthylthio-2 benzothiazole complémentaire. La transformation s'accompagne d'une élimination de méthylmercaptan.

III III b III c

Enfin, les tri et pentaméthinecyanines ($n = 1, 2$) résultent respectivement d'une condensation analogue effectuée, également dans l'anhydride acétique, sur les anilinovinyl et anilinobutadiénylbenzothiazolines.

2. Spectres d'absorption des colorants. — Le tableau rassemble l'essentiel de nos résultats spectroscopiques. Nous y avons reporté les longueurs d'onde des principaux maximums d'absorption observés avec divers colorants que nous avons synthétisés à partir des sels d'ammonium quaternaire dérivés des benzobithiazoles (I), (II) et (III).

Tableau

Longueurs d'onde (en nm) des maximums d'absorption observés sur les spectres des divers colorants styryliques ou polyméthiniques (cyanines) qui dérivent des benzobithiazoles isomères (I), (II) *et* (III)

	Sel d'ammonium quaternaire de départ			
Chromophore	(I *b*), (II *b*), III *b*) (spectres peu différents)	(I *c*)	(II *c*)	(III *c*) (structure la plus symétrique)
A (solvant spectroscopique : MeOH)	535	605 522	588 520 (ép.)	605
B_T (X = H, *n* = 0) (trifluoréthanol)	430	475 410 (α = 1)	–	480
B_T (X = 6 — Cl, *n* = 1) (trifluoréthanol)	568	630 510 (α = 0,8)	603 518 (α = 3,7)	640
B_T (X = H, *n* = 2) (trifluoréthanol)	675	770 660 (α = 0,6)	–	770

(I *b*), (II *b*), (III *b*) : Colorants à un seul chromophore.
(I *c*), (II *c*), (III *c*) : Colorants à deux chromophores.
T = 25°C. Le solvant spectroscopique est indiqué entre parenthèses.
α = Rapport d'intensité des deux bandes = Intensité du maximum de plus grande longueur d'onde/Intensité du maximum de plus faible longueur d'onde.

3. Commentaire des observations spectroscopiques. — Dans le cas des colorants dérivés du benzobithiazole le plus symétrique (III), le spectre des espèces à deux chromophores dérivées de (III *c*) ne diffère de celui des composés dont la molécule n'en contient qu'un seul (III *b*) que par un simple déplacement bathochrome de la bande d'absorption. Cet écart est d'autant plus important que le chromophore considéré est plus hautement conjugué.

Au contraire, on constate avec les isomères angulaires dérivés de (I *c*) et (II *c*), dont la molécule contient deux chromophores, une perturbation plus importante. La bande d'absorption principale se dédouble en deux composantes d'intensité généralement inégale et qui encadrent le maximum caractéristique de la structure unilatéralement substituée.

Une observation semblable avait déjà été antérieurement rapportée par Kiprianov ([3]) à la suite d'études effectuées sur des colorants analogues.

Il se trouve donc confirmé que, dans de telles structures, l'interaction entre deux chromophores dépend non seulement du degré de conjugaison de chacun d'entre eux considéré isolément mais aussi de leur orientation relative dans le plan de la molécule.

(*) Séance du 24 juillet 1972.

([1]) P. Meheux, P. Lochon et J. Néel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 669.

([2]) P. Lochon, P. Meheux et J. Néel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1093.

([3]) A. I. Kiprianov, T. M. Verbovskaya et I. L. Mushkalo, *Zh. Org. Khim.*, 3, 1967, p. 2036.

Laboratoire de Chimie-Physique macromoléculaire,
C. N. R. S. E. R. A. n° 23,
E.N.S.I.C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffraction d'électrons lents de l'adsorption du chlore sur la face* (100) *du cuivre et sur des faces vicinales.* Note (*) de M. **François Delamare**, présentée par M. Georges Chaudron.

A la température ambiante, l'adsorption du chlore sur la face (100) du cuivre donne naissance à des structures p (2 × 2) et c (2 × 2). Pour cette dernière, le comportement des intensités diffractées en fonction de la température suggère que cette structure n'est pas reconstruite sous la forme d'un chlorure bidimensionnel.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que la chimisorption des halogènes sur le cuivre provoque une augmentation remarquable (par un facteur d'au moins 10^3) du coefficient d'autodiffusion superficielle de ce dernier. Nous avions attribué cette augmentation à la formation à haute température, sur les plans cristallographiquement complexes étudiés, de couches d'adsorption mixtes (cuivre-halogène) se comportant comme de véritables halogénures bidimensionnels.

Indépendamment, étudiant par diffraction d'électrons rapides les premiers stades de la chloruration des plans denses du cuivre, Dagoury (2) a également émis l'hypothèse de l'existence à un certain stade de la réaction, à la température ambiante, de couches d'adsorption mixtes chlore-cuivre, sur les faces (100), (110) et (210) du cuivre.

Le travail présenté ici a été entrepris dans le but de vérifier cette hypothèse pour la face (100) à l'aide de techniques plus appropriées à l'étude des surfaces : la diffraction des électrons de basse énergie et la spectroscopie des électrons Auger.

Méthode expérimentale. — Le diffracteur employé (« Varian », 4 grilles) permettait de travailler en ultra-vide, à des pressions de l'ordre de 10^{-10} Torr. L'appareillage de spectroscopie Auger utilisé à déjà été décrit (3). Dans la gamme d'énergie utilisée, le chlore était détecté par le pic à 180 eV de son spectre différencié.

L'échantillon utilisé, préparé à partir d'un monocristal de cuivre Asarco 99,999 % comportait en fait quatre grandes plages orientées à ± 0,5° près. L'une orientée suivant le plan (100) et les trois autres, taillées à 12° de ce plan, à 15° les unes des autres [orientations E, F et G de la figure 1 de (1)]. Ces vicinales comportaient donc des marches atomiques d'orientation respectives ⟨72⟩, ⟨74⟩ et ⟨11⟩ relativement à une maille primitive du substrat carrée non centrée. La température de l'échantillon était mesurée par un thermocouple serti dans sa masse (précision de la mesure : ± 3°C). La surface de l'échantillon était polie et nettoyée dans des conditions habituelles (3), sa propreté étant contrôlée *in situ* par spectroscopie Auger.

Le chlore ultra-pur utilisé est identique à celui employé par Dagoury; il est préparé suivant la réaction $F_2 + 2\,NaCl \rightarrow Cl_2 + 2\,NaF$, la plupart des impuretés étant éliminées par l'emploi de pièges adéquats, suivi d'une double distillation ([4]).

Lorsqu'on le fait réagir sur le métal maintenu à la température ambiante, pendant des expositions de l'ordre de 10^{-5} Torr.mn, on peut observer

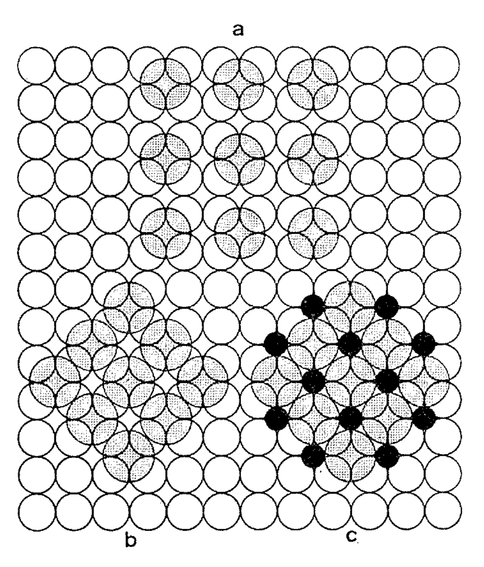


Fig. 1. — Modèles proposés pour l'adsorption du chlore sur la face (100) du cuivre : (*a*) structure $p\,(2\times2)$; (*b*) structure $c\,(2\times2)$ non reconstruite; (*c*) structure $c\,(2\times2)$ reconstruite.
Le chlore est représenté sous forme d'ions Cl^- en grisé. Les ions Cu^+ sont représentés en noir.

des diagrammes de diffraction moyennement contrastés, caractéristiques d'une structure $p\,(2\times2)$ sur la face (100) et de structures $c\,(2\times2)$ encore mal organisées sur les faces vicinales, ce qui confirme bien que les marches atomiques sont des sites d'adsorption préférentiels. Des expositions plus importantes, de l'ordre de 10^{-4} Torr.mn provoquent l'apparition d'une structure $c\,(2\times2)$ sur la face (100), et améliorent celles existant déjà sur les faces vicinales. Celles-ci sont caractérisées par des diagrammes de diffraction dont les taches 1/2-1/2 sont dédoublées, ainsi que l'ont observé Rhead et Perdereau dans des expériences analogues [([5]), ([6]), ([7])]. Ces diagrammes peuvent s'interpréter par l'existence de bandes de structure $c\,(2\times2)$ disposées sur les terrasses formées par les marches atomiques.

Notons que, toujours à la température ambiante, une exposition de 10^{-3} Torr.mn provoque la réorganisation des marches atomiques des faces vicinales E et F, suivant la direction ⟨11⟩, tandis qu'il apparaît sur la face G des facettes d'orientation (100) recouvertes par une structure $c\,(2\times2)$.

Si l'échantillon est maintenu à une température plus élevée, la réaction, plus rapide, conduit directement à la structure $c(2\times 2)$ et cela, pour des expositions d'environ 10^{-6} Torr.mn à 200°C, ou de 10^{-7} Torr.mn à 330°C. Un recuit de dix minutes à 320°C sous 10^{-7} Torr de pression de chlore provoque la formation de facettes d'orientations (210) et (310) sur chacune des faces vicinales.

L'exploration de la surface par spectroscopie Auger montre que le taux de recouvrement maximum obtenu expérimentalement correspond à un

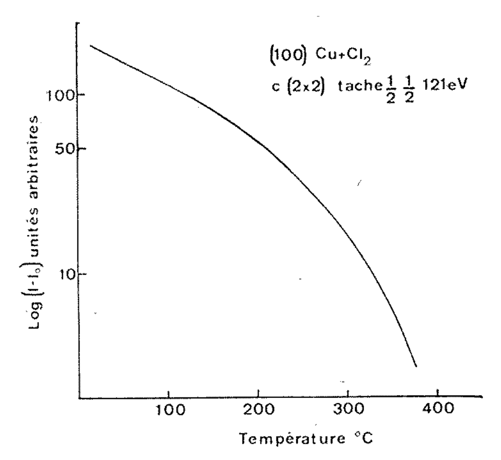


Fig. 2. — Comportement thermique typique de l'intensité d'un faisceau diffracté par la structure $c(2\times 2)$, pour un taux de recouvrement en chlore très voisin de l'unité.

rapport des intensités des pics Auger de spectre différencié I (Cl à 180 eV)/I (Cu à 62 eV) = 0,26. Si on suppose que cette valeur correspond au taux de recouvrement maximal de la surface en chlore, on peut noter que l'on n'observe la structure $c(2\times 2)$ que dans une gamme de taux de recouvrement comprise entre 0,35 et 1. Pour un taux de recouvrement en chlore voisin de 1, on peut observer que le chlore désorbe vers 400°C.

Si l'interprétation de la structure $p(2\times 2)$ ne pose guère de problèmes, le plus simple étant d'admettre l'adsorption du chlore (vraisemblablement sous forme d'ions Cl^-, de diamètre théorique 3,62 Å) sur des sites quaternaires distants au minimum de 5,11 Å (*fig.* 1 *a*), il n'en va pas de même pour celle de la structure $c(2\times 2)$. En effet, si la position des ions Cl^- adsorbés en site quaternaires, distants au minimum de 3,61 Å (*fig.* 1 *b*) est sûre, on peut se demander si, dans ce réseau, ne viennent pas s'insérer des ions cuivre provenant de la masse du cristal, c'est-à-dire si, en un mot, la couche d'adsorption n'est pas *reconstruite* (*fig.* 1 *c*). Une telle reconstruction de couche chimisorbée a déjà été observée, par exemple dans le cas de l'adsorption du soufre sur différents métaux [8]. Elle conduit alors à la formation d'un sulfure bidimensionnel adsorbé possédant ses carac-

téristiques propres (par exemple, symétrie et paramètres cristallins) et elle peut souvent être mise en évidence par l'étude des variations de ces paramètres. Il n'en va pas de même de la reconstruction d'une structure $c(2\times 2)$ telle que celle que nous observons puisqu'elle se fait sans modification de paramètre cristallin ni de symétrie. Il faut alors faire intervenir d'autres arguments, comme cela a été fait dans le cas de l'adsorption du soufre sur les faces (100) du nickel ([9]), de l'or ([10]) et du platine ([11]).

Dans le but d'apporter un nouvel argument au débat concernant le système cuivre-chlore, nous avons étudié le comportement thermique des intensités des faisceaux électroniques diffractés par cette structure. On sait que, en général, à cause de l'harmonicité des vibrations atomiques, ces intensités décroissent exponentiellement en fonction de la température (loi de Debye-Waller). Un écart à ce comportement peut mettre en évidence d'autres effets, tels qu'une perte d'ordre, et peut fournir des renseignements sur la nature des liaisons.

La figure 2 montre que, pour un faisceau diffracté correspondant à une tache 1/2-1/2, la loi de Debye-Waller n'est vérifiée que pour les températures inférieures à 200°C, ce qui mène à croire que le chlore est relativement libre de se déplacer sur la surface. Ce résultat suggère donc la structure $c(2\times 2)$ en cause n'est pas reconstruite, comme il avait été suppose ([2]).

En conclusion, au cours d'une étude de l'adsorption du chlore sur la face (100) du cuivre, nous avons pu démontrer grâce à l'étude du comportement thermique des intensités des faisceaux électroniques diffractés, que la structure $c(2\times 2)$ observée n'était pas reconstruite. Ce résultat n'est pas en contradiction avec nos hypothèses antérieures ([1]), qui s'appliquaient à des surfaces de cuivre cristallographiquement complexes (et donc beaucoup plus rugueuses), à haute température, et en quasi-équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

([1]) F. Delamare et G. E. Rhead, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 249; F. Delamare et G. E. Rhead, *Surface Sci.*, 28, 1971, p. 267.
([2]) G. Dagoury, *Thèse*, 1970, Université de Paris XI (Orsay).
([3]) M. Perdereau, *Surface Sci.*, 24, 1971, p. 239.
([4]) P. Delvalle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1611.
([5]) G. E. Rhead et J. Perdereau, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1183.
([6]) G. E. Rhead et J. Perdereau, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1261.
([7]) G. E. Rhead et J. Perdereau, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1425.
([8]) J. L. Domange et J. Oudar, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 35 et 951; J. L. Domange et J. Oudar, *Surface Sci.*, 11, 1968, p. 124.
([9]) M. Perdereau et J. Oudar, *Surface Sci.*, 20, 1970, p. 80.
([10]) M. Kostelitz, J. L. Domange et J. Oudar, *Surface Sci.* (à paraître).
([11]) Y. Berthier, M. Perdereau et J. Oudar (à paraître).

Laboratoire de Métallurgie
et Physicochimie des Surfaces,
Université de Paris VI,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) de la nature des sites de l'alumine responsables de la chimisorption du toluène.* Note (*) de MM. **Michel Deflin**, **Michel Baverez** et **Jack Bastick**, présentée par M. Georges Champetier.

Le dosage par R. P. E. des centres donneurs d'électrons et des centres accepteurs d'électrons d'une alumine montre que ce sont ces derniers qui participent à la chimisorption irréversible du toluène. L'action de la pyridine permet d'attribuer ces sites à des atomes d'aluminium du solide.

Nous avons établi que de faibles quantités de toluène se chimisorbent irréversiblement entre 200 et 400°C sur des alumines préalablement activées à 700°C sous vide ([1]).

Pour préciser la nature des sites de l'alumine qui interviennent dans cette réaction, nous avons dosé les centres donneurs et les centres accepteurs d'électrons présents sur le solide avant et après la chimisorption du toluène.

Pour cela, nous avons utilisé les sous-radicaux $(TCNE)^{-}$ et (pérylène). Naccache, Teichner et Pink ont, en effet, montré que le tétracyanoéthylène (TCNE) d'une part et le pérylène d'autre part, fournissent avec les sites donneurs ou accepteurs d'électrons des alumines, des ions radicaux que l'on peut doser par R. P. E. [([2]) à ([5]), ([7])].

Les contacts entre le TCNE et l'alumine et entre le pérylène et l'alumine sont effectués à la température ordinaire à partir de solutions de ces réactifs dans le toluène. Les déterminations quantitatives sont obtenues par comparaison avec des solutions étalons de diphényl-picryl-hydrazine. Les quantités de toluène irréversiblement fixées sont déterminées par des mesures de pression ([1]).

1. Dosage des centres donneurs d'électrons. — En présence de TCNE, l'alumine prend une coloration brun foncé tandis qu'apparaît un signal R. P. E. dépourvu de structure hyperfine, pour une valeur de g voisine de 2,002. Ce signal correspond à l'anion radical $(TCNE)^{-}$. Les résultats des dosages sont rassemblés dans le tableau I.

2. Dosage des centres accepteurs d'électrons. — Pour faire apparaître les radicaux, il est nécessaire de mettre le pérylène au contact de l'alumine en présence d'une certaine pression d'oxygène (150 mm de mercure dans nos expériences). Le solide se colore alors en bleu foncé et un signal R. P. E. sans structure hyperfine se développe pour une valeur de g voisine de 2,002, traduisant la formation du cation radical $(pérylène)^{+}$. Les résultats quantitatifs sont fournis dans le tableau II.

TABLEAU I

Dosage des centres donneurs d'électrons par le TCNE

Échantillon	A	B	C	D
Dosage avant la chimisorption.........	0	97,3	10	$5,5.10^{19}$
» après une chimisorption à 350°C.	$2,1.10^{18}$	94,8	10	$5,5.10^{19}$
» » » » à 260°C.	$5,3.10^{18}$	95,3	10	$5,5.10^{19}$

A : Quantité de toluène irréversiblement fixé (molécules de toluène par gramme d'alumine).
B : Amplitude pic à pic du signal (en unités arbitraires).
C : Largeur ΔH du signal (en gauss).
D : Nombre de spins par gramme d'Al_2O_3.

TABLEAU II

Dosage des centres accepteurs d'électrons par le pérylène

Échantillon	A	B	C	D	E
Dosage avant la chimisorption.	0	101,2	11	$5,65.10^{19}$	–
Dosage après une chimisorption à 350°C..................	$1,9.10^{18}$	97,5	11	$5,44.10^{19}$	$2,1.10^{18}$
Dosage après une chimisorption à 260°C..................	$5,3.10^{18}$	93,1	11	$5,19.10^{19}$	$4,6.10^{18}$

A : Quantité de toluène irréversiblement fixé (molécules de toluène par gramme d'alumine).
B : Amplitude pic à pic du signal (en unités arbitraires).
C : Largeur ΔH du signal (en gauss).
D : Nombre de spins par gramme d'Al_2O_3.
E : Variation du nombre de spins (par gramme d'Al_2O_3) au cours de la chimisorption.

3. DISCUSSION ET CONCLUSION. — Il ressort de l'examen des tableaux I et II que la chimisorption n'entraîne pas de modification sensible du nombre des centres donneurs d'électrons alors, qu'au contraire, le nombre des centres accepteurs d'électrons décroît quand la quantité de toluène fixé augmente.

On constate, par ailleurs, que la diminution du nombre de ces derniers est toujours du même ordre de grandeur que le nombre de molécules de toluène fixées (*cf.* tableau II). On est ainsi amené à admettre que le réactif se chimisorbe sur les centres accepteurs d'électrons, à raison d'une molécule par centre.

Une indication intéressante, quant à la nature de ces sites, nous est fournie par l'étude de l'action de la pyridine. On observe, en effet, qu'un traitement de l'alumine par la pyridine à 200-300°C empêche toute chimisorption ultérieure de toluène. Or, comme l'a montré Pichat [6], ce composé fournit un complexe σ avec certains atomes d'aluminium superficiels des alumines préalablement dégazées à température élevée.

De son côté, Teichner attribue les défauts de polarité positive d'une alumine dégazée entre 550 et 700°C aux atomes d'aluminium (7).

Il en résulte que l'on doit considérer que chaque molécule de toluène irréversiblement chimisorbée dans le domaine de température compris entre 200 et 400°C se fixe sur un atome d'aluminium superficiel de l'alumine fonctionnant comme un centre accepteur d'électrons.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) M. Deflin et M. Baverez (à paraître).
(2) Naccache, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 341.
(3) Flockhart et Naccache, *Chem. Comm.*, 1965, p. 238.
(4) Pink, *Trans. Faraday. Soc.*, 62, 1966, p. 730.
(5) Pink, *Trans. Faraday. Soc.*, 65, 1969, p. 542.
(6) Pichat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2611.
(7) Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 437.

Laboratoire de Physico-Chimie industrielle,
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy, Meurthe-et-Moselle.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Une nouvelle méthode de détermination des coefficients de diffusion différentiels isothermes basée sur l'utilisation de l'interférométrie holographique et la simulation par ordinateur.* Note (*) de

MM. **Christian Durou, Jean-Claude Giraudou** et **Jean Mahenc**, présentée par M. Georges Champetier.

Les mesures réalisées par interférométrie holographique et la simulation par ordinateur du processus de diffusion unidimensionnelle permettent de déterminer les coefficients de diffusion différentiels isothermes D_c. Les premières mesures concernent, à titre de vérification de la méthode, la détermination du coefficient de diffusion de KCl en solution aqueuse à 25°C.

Les données numériques concernant les coefficients de diffusion différentiels isothermes de nombreux électrolytes en solution aqueuse diluée sont rares et peu concordantes; c'est le cas par exemple du sulfate de cuivre [(1), (2)]. Les mesures les plus précises sont effectuées en régime de diffusion non stationnaire par superposition, à un instant pris pour origine des temps, de deux solutions de concentrations C_1 et C_2. La concentration $C(t, z)$ dans un plan quelconque de cote z à l'intérieur de la cellule est suivie, au cours du temps t, soit par conductimétrie à l'aide d'électrodes convenablement situées, soit par une méthode optique, l'interférométrie en général [(3), (4), (5)].

Le phénomène de diffusion unidimensionnelle, est régi par la deuxième équation de Fick :

$$\frac{\partial C(t, z)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left[D_c \frac{\partial C(t, z)}{\partial z}\right], \tag{1}$$

où D_c est le coefficient de diffusion différentiel relatif à la concentration C de la solution. Si les concentrations initiales C_1 et C_2 sont suffisamment voisines, on écrit généralement (1) sous la forme simplifiée

$$\frac{\partial C(t, z)}{\partial t} = D'_c \frac{\partial^2 C(t, z)}{\partial z^2}, \tag{1'}$$

où D'_c représente un coefficient de diffusion relatif à une valeur « moyenne » de C comprise entre C_1 et C_2.

On ne peut obtenir de solution *analytique* de l'équation de Fick, même sous sa forme approchée (1'), compte tenu des conditions aux limites du système, que si les conditions initiales du phénomène de diffusion sont simples du point de vue mathématique. Ce serait le cas, et les solutions seraient alors classiques, si l'on pouvait réaliser expérimentalement la superposition *exacte et instantanée* des deux solutions initiales, sans le moindre mélange. Malheureusement ceci n'est pas possible en toute rigueur,

malgré le soin apporté par de nombreux chercheurs. Deux cas limites peuvent se présenter :

a. la superposition est effectuée rapidement, en quelques secondes et l'instant de départ de la diffusion est assez bien déterminé; mais il se produit alors inévitablement une zone perturbée par la convection au voisinage du plan de séparation du fait que les masses volumiques des solutions sont voisines, si bien que les conditions théoriques ne sont pas réalisées;

b. la superposition est très lente, plusieurs minutes, et les courants de convection parasites sont peu importants, mais alors l'origine des temps est mal définie; or c'est dans cette période initiale que le phénomène de diffusion est le plus rapide puisque le gradient de concentration y est très élevé.

Dans les deux cas les solutions analytiques de l'équation de Fick ne peuvent représenter correctement le phénomène observé qu'à condition de les modifier en introduisant des termes correctifs [([4]), ([5])]. Nous pensons que l'écart inévitable entre les conditions initiales expérimentales et les conditions mathématiques idéales correspondant aux solutions analytiques constitue l'une des raisons essentielles de la dispersion des résultats publiés. En outre, la simplification qui consiste à utiliser (1′) à la place de (1) n'est pas toujours justifiée par le choix des conditions expérimentales. Remarquons enfin que les solutions de l'équation exacte de la diffusion (1) obtenues par la méthode de Boltzmann ([6]) font également intervenir l'origine des temps $t = 0$. On peut donc faire à leur sujet les mêmes réserves que dans le cas de l'équation simplifiée (1′).

Principe de la nouvelle méthode. — Pour s'affranchir de ces difficultés nous prenons comme conditions « initiales » du système, l'état des concentrations à un instant $t_0 \neq 0$, soit $C(t_0, z)$. Cet instant « origine » étant absolument arbitraire nous pouvons toujours laisser s'écouler, après avoir effectué la superposition des solutions initiales, un temps t_0 suffisant pour éliminer la période transitoire du début de l'expérience où l'état du système est très mal défini.

Les concentrations initiales $C(t_0, z)$ ainsi que les concentrations $C(t, z)$ à chaque instant sont déterminées par *interférométrie holographique en temps réel* ([7]). L'enregistrement photographique des interférogrammes aux instants t_0, t_1, ..., t_n fournit directement les concentrations $C(t_0, z)$, $C(t_1, z)$, ..., $C(t_n, z)$.

Les conditions initiales étant quelconques, quoique parfaitement définies, il n'est plus question de rechercher des solutions analytiques de l'équation de Fick. Nous adoptons donc une méthode de résolution numérique ([8]) de l'équation exacte (1) par ordinateur. A partir de l'état défini par $C(t_0, z)$ on peut ainsi, par une véritable *simulation* du phénomène de diffusion, aboutir à l'état du système à un instant quelconque ultérieur t, soit $C(t, z)$.

La comparaison des résultats de l'expérience réelle et de ceux de l'expérience simulée permet alors de déterminer le coefficient de diffusion différentiel D_c.

DÉTERMINATION DE D_c. — Il faut, pour simuler le phénomène régi par l'équation exacte (1), se donner *a priori* une expression analytique possible du coefficient de diffusion différentiel isotherme, soit $D_c = f(C)$, puisque D_c n'est fonction que de la concentration C. La fonction $f(C)$ est évidemment inconnue puisque sa détermination constitue en soi le but de la méthode, mais si on se limite au domaine des très faibles concentrations d'électrolytes, le plus mal exploré par les méthodes classiques, $f(C)$ peut être représenté par un développement limité de la forme

$$f(C) = D_c = D_0 + \alpha\sqrt{C} + \beta C + \ldots, \quad (2)$$

où D_0, α et β sont les constantes à déterminer. La valeur précise de D_0, coefficient de diffusion à dilution infinie, peut être fournie par la formule de Nernst [8] à partir des conductivités équivalentes des ions contenus dans la solution.

En définitive, seules demeurent à préciser les constantes α et β. Les valeurs de D_c déjà proposées pour l'électrolyte étudié, ou pour des électrolytes très voisins, peuvent alors guider dans le choix de α et β.

Une fois précisées les valeurs probables de α et β, l'ordinateur fournit grâce à un programme de calcul convenable [9], les concentrations $C'(t, z)$ de l'expérience de diffusion simulée.

La comparaison des valeurs expérimentales $C(t, z)$ mesurées grâce à l'interférométrie holographique et des valeurs calculées $C'(t, z)$ en tout point de la cellule de mesure et pour des temps suffisamment longs permet alors de retoucher les valeurs attribuées à α et β. Ces nouvelles valeurs introduites dans le programme de calcul de l'ordinateur, conduisent à de nouvelles concentrations calculées $C''(t, z)$. En effectuant plusieurs fois le même processus et en se fixant une valeur maximale de l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, il est ainsi possible de déterminer la fonction $f(C)$ par cette méthode « d'essais et d'erreurs », par là-même, de connaître le coefficient différentiel D_c en tout point du domaine de concentrations (C_1, C_2).

CONCLUSION. — Le fait que l'accord entre l'expérience réelle et l'expérience simulée doive porter sur l'ensemble des points de la cellule de diffusion d'une part, et sur un intervalle de temps que l'on peut choisir arbitrairement assure une excellente précision dans la détermination de $f(C)$, donc de D_c. De plus, il est particulièrement avantageux de pouvoir éliminer la phase transitoire du début de l'expérience et de pouvoir utiliser un intervalle de concentration non nécessairement très étroit tout en conservant l'expression rigoureuse (1) de l'équation de Fick.

En outre cette méthode peut évidemment s'appliquer à la diffusion des non-électrolytes.

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE. — Afin de vérifier le bien-fondé de la méthode, nous avons étudié la diffusion d'une solution de chlorure de potassium de concentration 0,1 mole/l à 25°C dans l'eau pure. Les valeurs de D_c mesurées par Harned et Nuttall [8], que l'on considère comme des valeurs de référence pour l'étalonnage des cellules de diffusion à diaphragme poreux, nous ont donné un accord excellent (meilleur que 1 %, ce qui constitue la précision estimée de nos mesures), entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées pour $t = t_0 + 6\,000$ s. Dans l'intervalle de concentration $0 \leq C \leq 0,1$ mole/l, le coefficient de diffusion différentiel du KCl à 25°C peut ainsi s'écrire :

$$D_c = (1,996 - 0,989\sqrt{C} + 1,743\,C).10^{-5}\ cm^2.s^{-1}.$$

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) J. THOVERT, *Ann. Chim. Phys.*, 9e série, 2, 1914, p. 369.

(2) LANDOLT-BORNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen*, Springer, Berlin, II, 5, 1969, p. 631.

(3) H. S. HARNED et D. M. FRENCH, *Ann. N.-Y. Acad. Sc.*, 46, 1945, p. 267.

(4) L. G. LONGSWORTH, *Rev. Scient. Inst.*, 21, n° 6, 1950, p. 524.

(5) J. G. BECSEY et coll., *J. Phys. Chem.*, 75, n° 21, 1971, p. 3374.

(6) L. BOLTZMANN, *Wied. Ann.*, 53, 1894, p. 959.

(7) C. DUROU et R. LEFÈVRE, *Comptes rendus*, 267, série B, 1968, p. 259.

(8) H. S. HARNED et R. L. NUTTALL, *Ann. N.-Y. Acad. Sc.*, 51, 1949, p. 781.

(9) A. BIROT, *Thèse Sc. Phys.*, Toulouse, 1971, n° 428.

Laboratoire d'Optoélectronique
et Laboratoire de Chimie physique
et Électrochimie,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse* 04, *Haute-Garonne.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Physisorption de l'hydrogène sur le composé* KC_{24}.

Note (*) de MM. **Philippe Lagrange**, **André Métrot** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

La sorption de l'hydrogène sur le composé lamellaire d'insertion graphite-potassium du deuxième stade a été étudiée entre 85,4 et 123,0 K par le tracé d'un réseau d'isothermes. La réversibilité complète du phénomène et la valeur peu élevée de la chaleur isostérique de sorption indiquent qu'il s'agit d'une physisorption.

L'action de l'hydrogène sur les composés graphite et carbone-potassium des 1er et 2e stades, à température ambiante et au-delà, étudiée par Saehr ([1]), puis par Colin ([2]) et Géhin ([3]), conduit à des composés ternaires de formule $KH_x C_8$ et $KH_y C_{24}$ ($x \leqq 2/3$, $y \leqq 1/2$). A plus basses tempé-

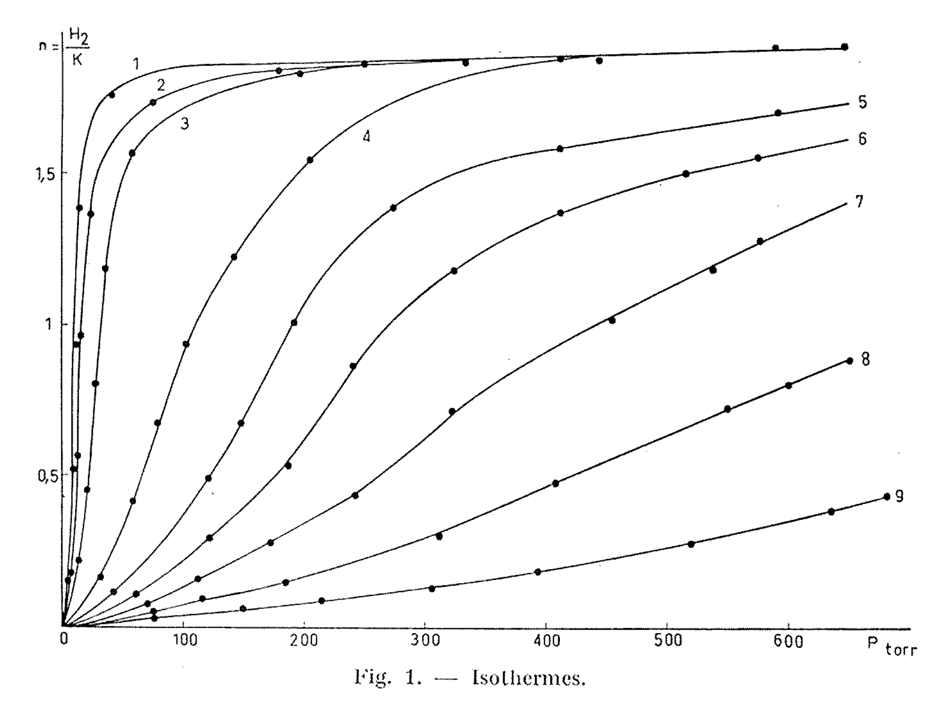


Fig. 1. — Isothermes.

(1) T = 85,4 K; (2) T = 90,6 K; (3) T = 93,2 K; (4) T = 102,0 K; (5) T = 106,6 K; (6) T = 109,0 K; (7) T = 112,4 K; (8) T = 117,6 K; (9) T = 123,0 K.

ratures (*voisines de celle de l'air liquide*), Tamaru ([4]) observe une sorption de l'hydrogène beaucoup plus rapide et qui conduit à un produit nettement plus riche en hydrogène : le composé KC_{24} fonctionnerait comme un tamis moléculaire.

Nous avons cherché à vérifier et à préciser les résultats de Tamaru, par la détermination d'un réseau d'isothermes à des températures sensiblement supérieures.

La figure 1 représente les isothermes obtenues par adsorption d'hydrogène sur un produit de composition $KC_{24,4}$.

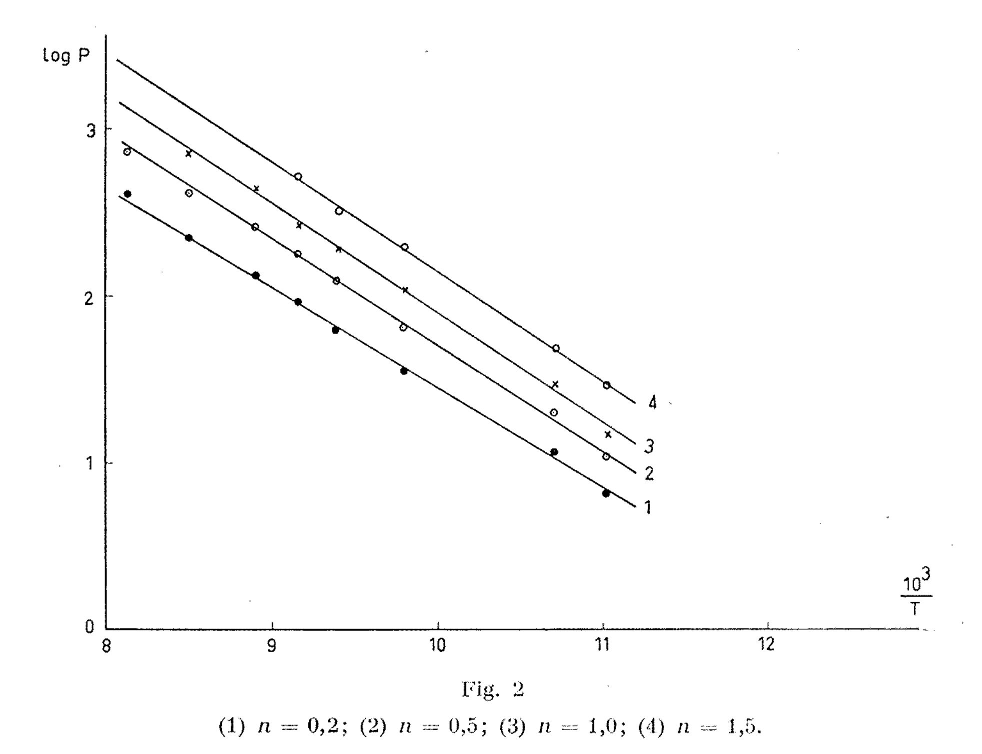


Fig. 2

(1) $n = 0{,}2$; (2) $n = 0{,}5$; (3) $n = 1{,}0$; (4) $n = 1{,}5$.

Le rapport $n = H_2/K$ tend vers une limite voisine de 1,9, et la saturation n'est atteinte, dans le domaine de pressions étudié, que pour les quatre premières isothermes ($T \leq 102$ K).

Celles-ci présentent une seule marche et possèdent un point d'inflexion. Lorsque la température croît, elles se couchent progressivement sur l'axe des pressions, le point d'inflexion se déplaçant dans le sens des pressions croissantes.

La valeur limite du rapport $n = H_2/K$ voisine de 1,9 est proche de celle mesurée par Tamaru dans le cas du deutérium, soit 2,1.

La sorption est parfaitement réversible : l'hydrogène sorbé est totalement recueilli par chauffage ou en faisant le vide au-dessus du composé.

La figure 2 représente les variations du logarithme décimal de la pression d'équilibre exprimée en millimètres de mercure en fonction de l'inverse

de la température absolue, pour diverses valeurs de n. Ces courbes, qui sont pratiquement des droites, permettent de déterminer la *chaleur isostérique standard d'adsorption* : $(h_g'' - h_a)$ et *l'entropie différentielle standard d'adsorption* : $(s_g'' - s_a)$. Ces grandeurs, relatives à une mole d'hydrogène, sont rassemblées, pour quatre valeurs de n, dans le tableau suivant.

TABLEAU

n	0,2	0,5	1,0	1,5
$h_g'' - h_a$ (kcal/mole).........	2,7	2,9	3,0	3,0
$s_g'' - s_a$ (cal/mole.K).........	28,2	30,4	31,9	32,9

Elles sont sensiblement supérieures à celles déterminées par Tamaru dans un domaine de températures voisin (63 à 90 K).

INTERPRÉTATION. — La réversibilité complète de la sorption et la faible valeur de la chaleur isostérique semblerait confirmer que l'on a affaire à une physisorption. Tamaru observe de plus qu'une adsorption simultanée d'hydrogène et de deutérium conduit après désorption à un mélange gazeux ne contenant aucune molécule HD.

Au cours de nos expériences, aucune dilatation notable du composé n'a été observée; il semblerait donc que les molécules de gaz viennent se disposer dans les espaces interstitiels libres de la structure d'accueil : KC_{24} se comporte bien comme un tamis moléculaire. L'hydrogène moléculaire pourrait pénétrer dans le composé aussi bien parallèlement aux feuillets que normalement pour se placer dans ces espaces interstitiels.

Le phénomène de sorption est très rapide : la température une fois stabilisée, l'équilibre entre la phase gazeuse et le composé est atteint en quelques dizaines de secondes. Cette rapidité s'oppose à la lenteur de la chimisorption de l'hydrogène, à plus haute température, sur les composés du 1er et du 2e stades (KC_8 et KC_{24}).

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(1) D. SAEHR et A. HÉROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3130-3136.
(2) M. COLIN et A. HÉROLD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1982-1990.
(3) C. GÉHIN, *Thèse 3e cycle*, Nancy, 1971.
(4) K. WATANABE, M. SOMA, T. ONISHI et K. TAMARU, *Nature Phys. Sc.*, 1971, 233, p. 160-161.

Laboratoire
de Chimie minérale appliquée,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex,*
Meurthe-et-Moselle.

CATALYSE. — *Mise en évidence d'un effet du support dans l'hydrogénation du benzène catalysée par le palladium déposé sur silice-alumine.* Note (*) de MM. **Ricardo Gomez Romero** et **François Figueras**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'effet du support sur l'activité catalytique d'un métal est encore controversée; nous avons émis antérieurement [(1), (2)] l'hypothèse de l'existence d'une interaction entre le métal et les sites accepteurs d'électrons du support. Une telle interaction doit être plus forte avec le palladium qu'avec le platine, le potentiel d'ionisation étant plus faible. Nous présentons ici quelques résultats obtenus dans l'étude de catalyseurs palladiés.

Ces solides sont préparés soit par imprégnation, soit par échange d'ions selon la technique décrite par Samanos, Boutry et Montarnal (3); dans ce dernier cas nous avons utilisé soit l'échange cationique avec $Pd(NH_3)_2Cl_2$ en milieu ammoniacal, soit l'échange anionique avec K_2PdCl_4 en milieu neutre. Après échange le solide est filtré, lavé à l'eau distillée pour éliminer la partie de sel adsorbée physiquement, puis séché à l'étuve à 120°C. La réduction est effectuée sous courant d'hydrogène pendant 2 h à 400°C. Cette préparation fournit des catalyseurs reproductibles et homogènes.

La dispersion du métal a été déterminée par gravimétrie au moyen de la titration H_2-O_2 [(4), (5), (6)]; la justification de l'utilisation de cette technique dans le cas du palladium fera l'objet d'une publication ultérieure. La dispersion est définie comme le rapport du nombre d'atomes de palladium mesuré par chimisorption à celui du nombre d'atomes présents sur l'échantillon d'après l'analyse chimique.

La réaction catalytique d'hydrogénation du benzène est étudiée sur une partie aliquote de l'échantillon ayant servi aux mesures de chimisorption; cette procédure est destinée à éliminer les aléas de la reproductibilité dans la réduction du solide. Cette masse catalytique (de 20 à 50 mg) est traitée sous hydrogène 2 h à 400°C, puis l'activité est mesurée à des températures comprises entre 110 et 170°C. La pression du benzène utilisée est de 56 Torr et celle d'hydrogène de 704 Torr; dans ces conditions l'ordre cinétique de la réaction est nul par rapport au benzène. Le catalyseur ne subit pas de désactivation notable au cours de la mesure et des tests d'échantillonnage et de reproductibilité ont montré que les expériences sont reproductibles à moins de 10 % près.

Les résultats concernant la dispersion du métal sont représentés sur le tableau I; ils montrent que le mode de réduction utilisé conduit à une dispersion sensiblement constante sur les supports silice et silice-alumine. La quantité de palladium fixée sur alumine et la dispersion de celui-ci dépend du mode de dépôt utilisé.

TABLEAU I

Caractéristiques physicochimiques de quelques catalyseurs

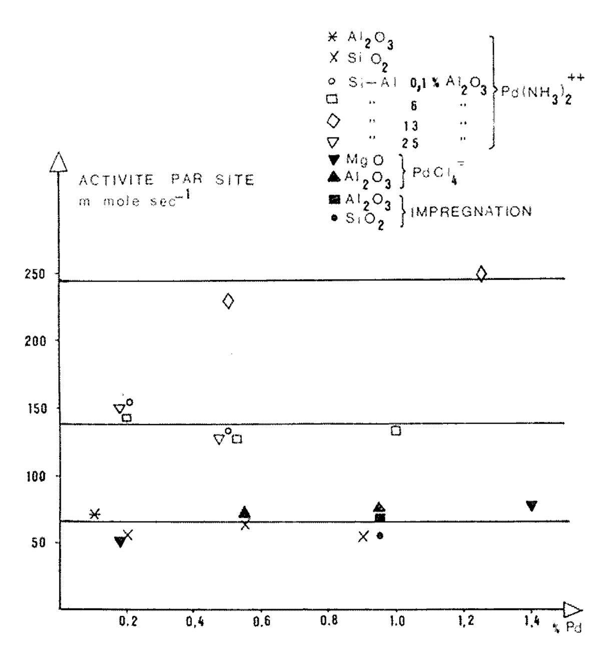
Support	Sel et méthode de dépôt	% Pd	Dispersion
Silice (cabosil)	Échange, Pd $(NH_3)_2Cl_2$	0,2	32
	Id.	1	37
	Imprégnation, même sel	1	30
Alumine Saint-Gobain	Imprégnation, $PdCl_2$, HCl	1	30
	Échange, Pd $(NH_3)_2Cl_2$	0,1	60
	Échange, Pd Cl_4K_2	0,5	42
	Id.	1	42
Magnésie	Id.	0,2	39
	Id.	1,4	39
Silice-alumine à 13 % Al_2O_3	Échange, Pd $(NH_3)_2Cl_2$	0,5	35
	Id.	1,2	30
Silice-alumine à 25 % Al_2O_3	Id.	0,2	30
	Id.	0,5	35

L'activité par site à 140°C pour les différents solides utilisés est représentée en fonction de la teneur en palladium sur la figure. Ces résultats montrent que l'activité ramenée à un atome de palladium est identique pour les supports silice, alumine et magnésie; l'activité ainsi définie ne dépend ni du support ni du mode de préparation du catalyseur. Ce fait a déjà été observé pour des supports de ce type dans le cas du platine et du palladium [(7), (8), (9)]. L'activité par atome mesurée ici est d'ailleurs voisine de celle que l'on peut calculer d'après les résultats d'Aben et coll. (8) : 45 mmoles/s contre 65.

Par contre, quand le support est une silice-alumine, l'activité par site est supérieure à la précédente et croît quand l'acidité du support croît : dans la série des silices-alumines le solide à 13 % d'alumine qui est le plus acide donne l'activité maximale. L'activité par atome de métal est constante pour un support donné, ce qui semble prouver que cette grandeur est caractéristique du couple métal-support étudié. La constance de cette activité quand la teneur en métal change est considérée comme un test valable de l'absence d'effet diffusionnel parasite (10).

L'activité des catalyseurs supportés par la silice, l'alumine et la magnésie a été mesurée également après dilution du solide par une masse égale de zéolithe CeY (échange de 70 % des ions Na par des ions Ce^{3+}) dans

le but de déterminer le rôle éventuel des sites acides en tant que pièges à impuretés : si des poisons existent à l'état de traces dans le milieu réactionnel et peuvent s'adsorber sur le support, l'effet piégeant peut croître avec l'acidité de celui-ci comme l'ont récemment montré Schlatter et Boudart [11]. En fait, la dilution du catalyseur par une zéolithe très



Activité par site de palladium en fonction de la teneur en métal pour différents supports.

acide comme CeY (tableau II) n'affecte pas considérablement les activités, donc l'effet de piège n'explique pas les différences observées. Cette expérience permet également d'écarter le phénomène de diffusion de l'hydrogène à la surface du support (spill over) invoqué récemment par Sancier [12] pour des systèmes catalytiques voisins.

TABLEAU II

Activités par atome de métal (en unités arbitraires) de trois échantillons dilués ou non par une même masse de zéolithe CeY

Catalyseur	Non dilué (masse de 20 mg)	Dilué par 20 mg de CeY
1 % Pd/SiO_2	1,3	1,7
2 % Pd/MgO	1,7	1,7
0,5 % Pd/Al_2O_3	1,6	1,5

L'hydrogénation du benzène étant une réaction « facile », c'est-à-dire insensible à la taille des particules métalliques et monofonctionnelle donc caractéristique du métal seul, les variations observées ne peuvent s'interpréter que par une modification du métal par le support. Les sites accepteurs d'électrons du support jouent un rôle dans ce phénomène car cet effet ne se manifeste qu'avec des solides ayant des propriétés oxydantes. De plus, le nombre des sites capables d'oxyder le pérylène en son ion radicalaire est divisé par un facteur voisin de 5 après dépôt de 0,5 % de palladium sur une silice-alumine à 13 % d'alumine. Des résultats analogues à ceux décrits ici ont été observés lorsque le palladium est introduit dans des supports zéolithiques, ils seront publiés ultérieurement.

Il semble donc possible d'envisager une interaction électronique entre le métal et les sites accepteurs qui modifierait la densité électronique au niveau des atomes et par là l'activité catalytique.

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(1) F. Figueras, B. Mencier, R. Bacaud et H. Urbain, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 769.

(2) F. Figueras, B. Mencier, L. de Mourgues, C. Naccache et Y. Trambouze, *J. Catalysis*, 19, 1970, p. 315.

(3) B. Samanos, P. Boutry et R. Montarnal, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 575.

(4) H. L. Gruber, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 48.

(5) J. E. Benson et M. Boudart, *J. Catalysis*, 4, 1965, p. 705.

(6) Y. Barbaux, B. Roger, J. P. Beaufils et J. E. Germain, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1035.

(7) M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty et C. G. Harkins, J. *Catalysis*, 6, 1966, p. 92.

(8) P. C. Aben, J. C. Platteeuw et B. Stouthamer, *IVe Congrès international de Catalyse*, Moscou, 1968, Communication n° 31.

(9) R. Mutin, J. M. Basset et M. Prettre, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1704.

(10) R. M. Koros et E. J. Nowak, *Chem. Eng. Sci.*, 22, 1967, p. 470.

(11) J. C. Schlatter et M. Boudart, *J. Catalysis*, 24, 1972, p. 482.

(12) K. M. Sancier, *J. Catalysis*, 20, 1971, p. 106.

Institut de Recherches
sur la Catalyse,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de la température et de la vitesse de polarisation sur le comportement électrochimique d'alliages de titane en milieu sulfurique.* Note (*) de MM. **Jacques-Alain Petit** et **Francis Dabosi**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'élévation de la température de 20 à 95°C et l'augmentation de la vitesse de polarisation conduisent à une moindre résistance à la corrosion d'alliages de titane (T 40, TU 2, TA 6 V) dans des solutions sulfuriques 1 à 5 N. La passivité ne cesse cependant de se manifester. Les diverses valeurs d'énergie d'activation apparente obtenues semblent traduire, pour la passivation, le rôle prépondérant de processus chimiques et de diffusion, respectivement dans les domaines d'initiation et de stabilité du film passif.

Un nombre limité d'études a été consacré à l'analyse de l'évolution de la résistance à la corrosion du titane pur ou allié en fonction de la température [(1), (2), (3)]. L'utilisation croissante du titane dans l'industrie chimique rend nécessaire, pour des températures supérieures à 20°C, la connaissance de la dégradation de sa résistance à la corrosion et de son aptitude à la passivation. La présente Note concerne l'étude du comportement électrochimique de trois alliages industriels de titane (T 40, TA 6 V, TU 2), dans des solutions sulfuriques désaérées à 1 à 5 N, entre 20 et 95°C.

Les essais, dont le protocole expérimental a été décrit par ailleurs [(4), (5)], sont conduits sur un ensemble potentiocinétique aux vitesses de polarisation de 0,5 et 4 V/h. La température du milieu corrosif est stabilisée à ± 1°C autour de la valeur choisie.

Les échantillons présentent une structure équiaxe résultant des traitements de recuit industriel après laminage, dont les conditions sont précisées sur les figures 2, 3 et 4.

Dans le domaine cathodique à potentiel croissant depuis — 1,2 V/E. C. S., la pente de la droite de Tafel relative à la réaction d'évolution de l'hydrogène croit légèrement avec la température (160 mV/décade à 20°C, 180 mV/décade à 95°C).

Les potentiels de corrosion qui dépendent fortement du pH de façon linéaire (5) sont, en revanche, peu affectés par la température. L'évolution positive observée, égale à 15 mV entre 20 et 95°C correspond sensiblement à la valeur habituelle du coefficient de température des piles de corrosion.

Les valeurs de densité du courant de corrosion, obtenues par extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion, subissent une influence importante de la température (*fig.* 1). L'allure non linéaire des courbes traduit la mise en jeu probable de plusieurs processus (activés ou non) de poids variable selon le domaine de température. On notera la meilleure résistance à la corrosion de l'alliage TU 2 vis-à-vis de celle du titane non allié T 40, dans les milieux sulfuriques faiblement acides à température

élevée. Dans les solutions plus concentrées (> 10 N), l'inverse est observé. Dans ce dernier cas, l'alliage Ti-0,2 % Pd offre une résistance supérieure à celle du titane non allié [(5), (6)].

Dans le domaine anodique, les densités de courant caractéristiques (i_{cr} et i_{p2}, respectivement pour les pics d'activité primaire et secondaire; i_p, pour le palier de passivité) obéissent à des lois de type Arrhénius, d'expression générale $i = A \exp(-Q/RT)$, comme l'expriment les figures 2,

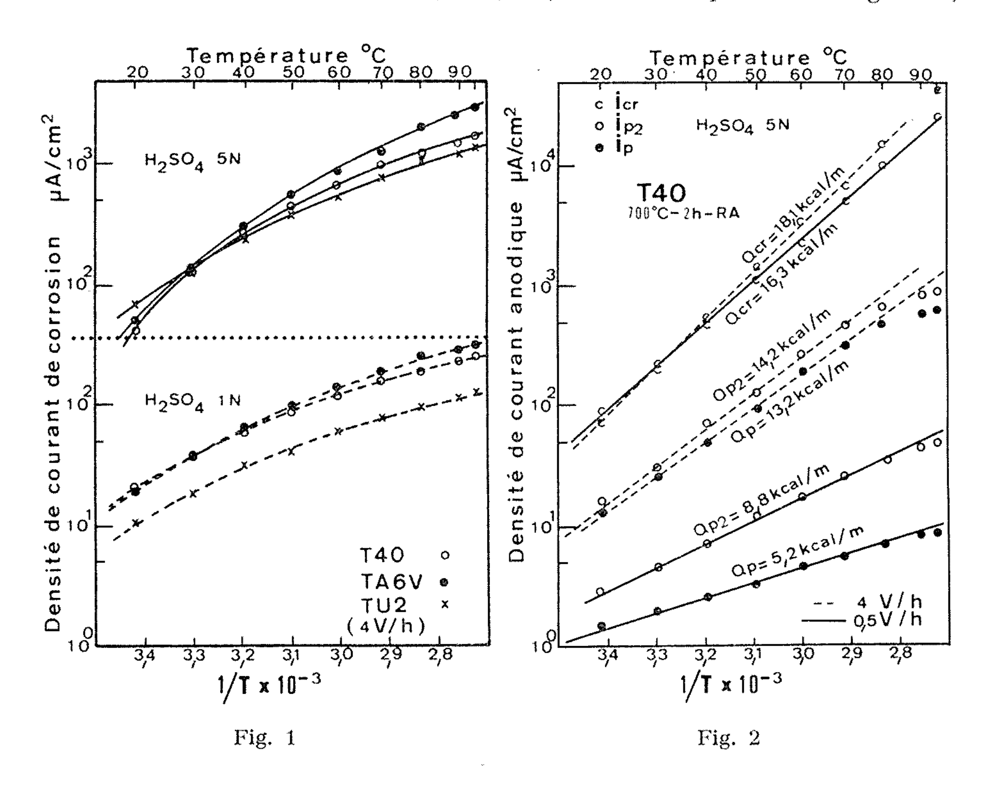


Fig. 1 Fig. 2

3 et 4, relatives à chacun des alliages. Les valeurs des énergies d'activation apparente Q sont précisées sur chaque diagramme.

L'influence de la vitesse de polarisation, à température donnée, est pratiquement nulle dans le cas de i_{cr}. La valeur moyenne de l'énergie d'activation correspondante Q_{cr} est indépendante du pH et égale à 16 ± 1 kcal/mole. Cette valeur est compatible avec l'intervention de l'un des processus chimiques déjà proposés (5). En revanche, les valeurs de Q_{p2} et Q_p, déduites des variations de i_{p2} et i_p en fonction de T, sont très sensibles à la vitesse de variation du potentiel. Voisines de celle de Q_{cr} à forte vitesse, elles s'en écartent pour une vitesse de polarisation égale à 0,5 V/h. Les trois alliages ont un comportement analogue, les différences les plus marquées concernant les alliages T 40 et TU 2 monophasés.

Des écarts significatifs à l'évolution linéaire de $\log i_{p2}$ et $\log i_p$ apparaissent notamment pour les températures supérieures à 70°C. Qu'il s'agisse de i_{p2} ou de i_p, on remarque l'identité de la valeur des pentes moyennes des courbes à faible vitesse de polarisation entre 20 et 95°C et de celles obtenues à forte vitesse au-dessus de 70°C. Cette observation est moins nette dans le cas de l'alliage TA 6 V, probablement en liaison avec la nature biphasée de ce matériau.

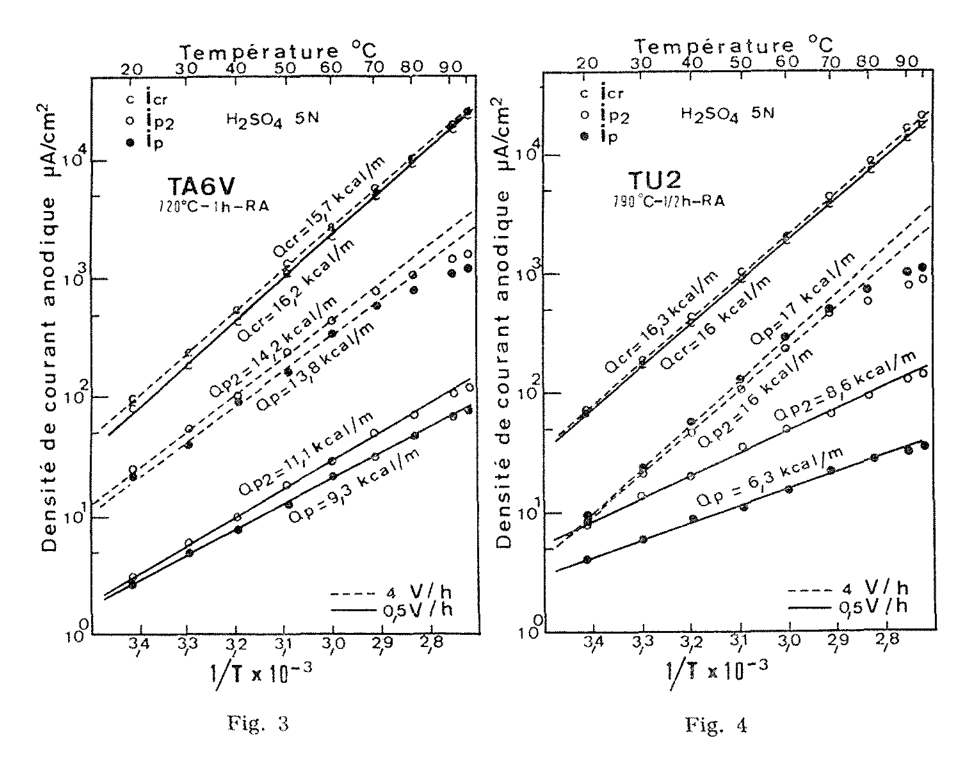


Fig. 3

Fig. 4

De façon générale, les valeurs d'énergie d'activation apparente les plus significatives sont celles relatives aux vitesses de polarisation les plus faibles. Dans ce cas, en effet, les processus mis en jeu simultanément dans la passivation (croissance du film d'oxyde peu soluble et dissolution active au niveau des pores du film) se manifestent dans des conditions proches de l'équilibre. Les valeurs relativement faibles de Q_p, égales à 6 ± 1 kcal/mole, traduisent la prépondérance des échanges par diffusion vis-à-vis de réactions purement chimiques, dans le domaine de passivité stable.

Dans le cas de l'alliage TU 2, un troisième pic d'activité très aigu apparaît au potentiel de corrosion du cuivre (— 0,010 V/E. C. S. dans H_2SO_4 5 N). Il peut résulter, soit de la dissolution du cuivre en solution solide, soit plus vraisemblablement de la dissolution préférentielle des précipités

de composés intermétalliques Ti_2Cu, comme cela se produit au cours de la préparation de lames minces.

Enfin, la valeur du potentiel de passivation primaire propre à chacun des alliages étudiés est indépendante de la température du milieu. Ainsi, ces matériaux ne présentant pas de phénomène de transpassivité, l'étendue du domaine passif demeure constante entre 20 et 95°C, à l'inverse de l'observation relative au fer (7). Ceci est particulièrement utile dans l'éventualité d'une protection anodique efficace aux température élevées.

En résumé, parmi les divers paramètres susceptibles de contrôler la résistance à la corrosion des alliages de titane en milieu acide, la température et la vitesse de polarisation constituent deux facteurs très importants dont le rôle se manifeste dans l'expression de l'énergie d'activation apparente des processus de passivation.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) M. Stern et H. Wissenberg, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 755-764.
(2) M. Lévy, *Corrosion*, 23, 1967, p. 236-244.
(3) M. Lévy et G. Sklover, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 323-328.
(4) N. Bui, B. Pieraggi et F. Dabosi, *Mém. scient. Rev. Met.*, 68, 1971, p. 223-231.
(5) J.-A. Petit et F. Dabosi, *Mém. scient. Rev. Met.*, 68, 1971, p. 595-608.
(6) Résultats non publiés.
(7) T. C. Finley et J. R. Myers, *Corrosion*, 26, 1970, p. 544-546.

Laboratoire
de Métallurgie physique,
Équipe de Recherche
associée du C. N. R. S. n° 263,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse,*
Haute-Garonne.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence de l'action inhibitrice de certains iodures minéraux sur la corrosion sous contrainte de l'acier inoxydable type 18-10 bas carbone.* Note (*) de MM. Jean-Laurent Pinard et Jean Talbot, présentée par M. Georges Chaudron.

L'addition en faible quantité de corps tels que NH_4I, NaI, KI et BaI_2, dans le milieu agressif responsable de la corrosion sous contrainte des aciers 18-10, augmente de façon très sensible la durée de vie des éprouvettes. Des mesures électrochimiques permettent de préciser les résultats obtenus par la méthode statique.

Les recherches sur les inhibiteurs de la corrosion sous contrainte sont peu nombreuses et en particulier celles sur les inhibiteurs minéraux [1].

Nous nous sommes intéressés à ce problème et après de nombreux essais préliminaires, nous avons étudié l'action des iodures minéraux dont l'efficacité nous était apparue plus grande que celle des autres composés examinés.

Dans nos expériences, les iodures minéraux sont ajoutés, à une concentration de 1000.10^{-6} en poids, dans une solution aqueuse de $MgCl_2$ à 30 % maintenue à 105°C.

Les éprouvettes en acier 18-10 bas carbone sont soumises, soit à une charge constante (traction) de $1,5 \times E_{0,2\,\%}$, soit à une déformation permanente (flexion) correspondant à $1,1 \times E_{0,2\,\%}$. Les résultats indiqués dans les colonnes 1 et 2 du tableau mettent en évidence l'action bénéfique des iodures sur la durée de vie des éprouvettes. Des mesures électrochimiques ont été ensuite effectuées. La colonne 3 du tableau donne les valeurs de la résistance de polarisation moyenne obtenue avec chaque composé, et dans la colonne 4 nous avons fait figurer un classement des inhibiteurs, établi, par ordre d'activité décroissante, à partir des branches anodiques des courbes intensité-potentiel.

Le fer présent dans les solutions après rupture des éprouvettes a été dosé par absorption atomique et un taux moyen de dissolution (τ), rapporté à une heure d'exposition dans le milieu agressif, calculé. Ces différentes valeurs sont mentionnées dans la colonne 5 du tableau. Nous avons également fait figurer dans les colonnes 6 et 7 l'importance de l'attaque superficielle observée sur les éprouvettes rompues et sur celles ayant passé 1000 h dans les solutions.

Des expériences identiques, réalisées avec des composés renfermant ces mêmes cations mais où Br^- avait été substitué à I^-, ont montré qu'il y avait alors absence totale d'inhibition. Il est clair, par conséquent, que c'est l'anion I^- qui est le principal responsable de l'efficacité des corps étudiés.

TABLEAU

	1	2	3	4	5	6	7
	Durée de vie (h)					Attaque superficielle	
Inhibiteur	en traction	en flexion (*)	Rp (kΩ)	Classement branches anodiques	τ (10^{-6})	Traction	1000 h flexion
$MgCl_2$ seul....	100	180 (15)	1,40	5	$3,2.10^{-2}$	Nulle	–
+ NH_4I....	600	1000 (2)	4,15	1	1,5 »	Légère	Moyenne
+ KI......	400	1000 (0)	1,80	3	3,5 »	Forte	Forte
+ NaI.....	200	1000 (1)	2,35	4	3 »	Nulle	Légère
+ BaI_2.....	200	1000 (2)	1,75	2	3 »	Légère	Moyenne

(*) Entre parenthèses figure le nombre d'échantillons fissurés sur quinze présents dans les solutions au départ.

Toutefois ces résultats, s'ils mettent en évidence l'action inhibitrice des iodures et font ressortir indiscutablement NH_4I comme étant le plus efficace, peuvent apparaître sur certains points en léger désaccord les uns avec les autres. Il y a, à notre avis, deux raisons à cela. La première, d'ordre général, c'est que la corrosion sous contrainte est un phénomène complexe et que chacune des méthodes utilisées pour l'étudier ne l'aborde en fait que sous un angle restreint. Il est ainsi très difficile de parvenir à une vision d'ensemble exacte du mécanisme, celle-ci ne pouvant être obtenue que par l'analyse d'un très grand nombre de résultats issus de techniques différentes. La seconde, plus particulière, vient du fait qu'incontestablement la nature du cation associé à I^- exerce également une influence importante sur l'efficacité inhibitrice de l'anion, la différence de concentration en I^- lorsqu'on passe d'un iodure à un autre ne pouvant pas être, à elle seule, responsable des variations enregistrées. C'est ainsi que NH_4I et NaI, dont les teneurs en I^- sont très voisines, ont des effets très différents.

Chaque iodure a donc son action propre sur le mécanisme d'apparition des fissures mais également sur celui de propagation. En effet, si lors d'essais à charge constante on ajoute l'inhibiteur une fois l'entaille amorcée, on s'aperçoit que l'augmentation de durée de vie qui en découle varie là aussi avec la nature du cation.

Il est possible d'envisager deux types d'inhibition : l'un, c'est le cas de KI par exemple, favorisant une attaque superficielle au détriment de la corrosion localisée, la plus dangereuse lorsque le métal est soumis à des contraintes; l'autre, c'est le cas de NaI, assurant une protection renforcée de l'alliage contre le milieu agressif environnant. Au niveau du mécanisme de l'inhibition proprement dit, on peut formuler différentes hypothèses suivant que l'on fait appel à la théorie électrochimique (2) ou bien à celle dite de l'adsorption (3). Dans le premier cas, on peut penser que la présence d'iodure affecte la formation du film d'oxyde qui se déve-

loppe à la surface de l'acier lorsqu'il est longuement exposé à chaud dans du chlorure de magnésium. Dans l'autre cas, et si l'on s'en rapporte aux travaux de Bergen ([4]), l'inhibition pourrait être due à une adsorption compétitive entre les anions Cl^- et I^-, laquelle serait favorable à I^- sur les zones de contrainte maximale, les plus dangereuses aussi bien du point de vue de l'initiation que de celui de la propagation d'une entaille.

Il est encore difficile de choisir entre ces deux interprétations. Toutefois, les expériences que nous poursuivons actuellement sur la nature chimique des films de passivation formés sur les éprouvettes devraient nous permettre d'apporter des arguments en faveur de l'une ou de l'autre théorie.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

([1]) H. H. Uhlig et E. W. Cook Jr, *J. E. C. S.*, 116, n° 2, 1969, p. 172.
([2]) T. P. Hoar, *Corrosion*, 19, n° 10, 1963, p. 331.
([3]) H. H. Uhlig, *Fundamental aspects of stress corrosion cracking*, p. 86, NACE, Houston, 1969.
([4]) C. R. Bergen, *Corrosion*, 20, n° 9, 1964, p. 269.

Laboratoire de Génie chimique,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mécanisme de transformation d'un acier inoxydable* 18-10 *bas carbone par réaction dans l'étain liquide.* Note (*) de

Mlle **Denise Duc**, MM. **Daniel Treheux** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Paul Bastien.

On sait que la corrosion banale (sans contraintes) d'un acier inoxydable 18-10 bas carbone par un métal liquide, tel que le plomb, le lithium, le zinc ou le cuivre, se manifeste par une diffusion sélective du nickel de la solution solide vers le bain liquide, accompagnée d'une transformation structurale de l'austénite initiale en phase α ferritique [(1), (2), (3)].

C'est pour généraliser ce mode de transformation que nous avons étudié le comportement d'un acier inoxydable de même nature (C = 0,029 %, Cr = 19,4 %, Ni = 9,3 %) dans de l'étain liquide (99,99 %), de façon à préciser les conditions d'apparition et de croissance des phases formées par diffusion dans l'intervalle 400-1000°C.

Les échantillons hypertrempés (1150° 30' trempe à l'eau) sont scellés sous vide en ampoules de quartz avec l'étain, puis traités entre 2 et 15 jours pour obtenir, suivant la température, des zones de diffusion dont l'épaisseur est suffisante pour l'analyse des phases en diffraction X et à la sonde de Castaing.

Résultats. — Dans l'échelle de température étudiée, on peut décomposer l'évolution des phénomènes en quatre stades :

1° A des températures inférieures à 700°, comme sur des couples de diffusion binaires fer-étain [(4), (5)], il se forme à la surface de l'acier 18-10 des composés définis du type $FeSn_2$, FeSn, Fe_3Sn_2, Fe_5Sn_3. Toutefois, l'analyse ponctuelle montre ici que ces composés contiennent aussi du chrome, substitué au fer ($2,5 < \text{Cr} \%\ \text{pds} < 4,5$), mais, en revanche, ces phases ne contiennent pas de nickel ($\text{Ni} \%\ \text{pds} < 0,2$).

2° A mesure que la température s'élève, il apparait progressivement une nouvelle couche, à l'interface avec le métal de base, visible à partir de 670°C : celle-ci possède une structure α cubique centrée (*fig.* 1).

3° Entre 700 et 900°C, on observe une substitution progressive des composés définis au profit de la phase ferritique : ferrite et composés définis sont alors intimement mélangés et la phase α globulaire croît avec la température. L'analyse de la ferrite met en évidence un enrichissement en étain (élément alphagène) (Fe % pds = 67, Cr % pds = 19,5 — 20, Sn % pds = 6) et une absence quasi-totale de nickel.

4° Enfin, à des températures plus élevées encore (> 900°C), comme avec le zinc liquide, la phase α majoritaire se forme à une vitesse très

grande : un échantillon de 5 mm d'épaisseur, traité 4 h 30 mn à 960°C est intégralement transformé en ferrite, contenant tout le chrome initial, alors que le nickel a totalement diffusé vers l'étain liquide. Les joints de grains primaires d'austénite sont remplacés pendant le traitement

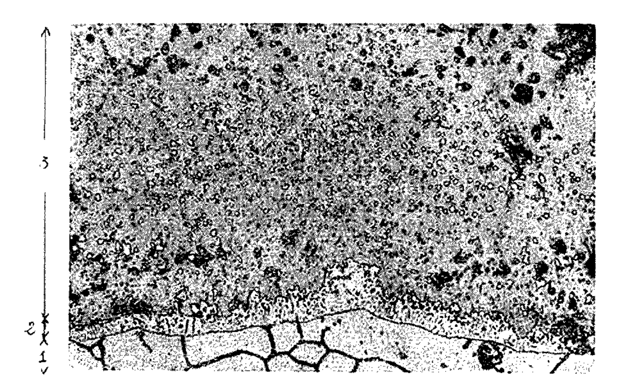


Fig. 1. — Couple de diffusion acier inoxydable 18-10/étain traité 2 jours à 770°C. (G × 400.)

1 : métal de base 18-10;
2 : solution solide ferritique (Fe, Cr, Sn)$_\alpha$;
3 : composé défini type Fe_3Sn_2 + globules de solution solide α.

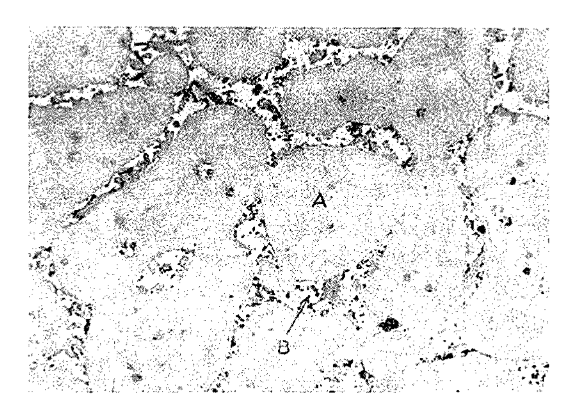


Fig. 2. — Couple de diffusion 18-10/étain traité à 960° pendant 4 h 30 mn.

A : grains de ferrite α (Fe, Cr, Sn);
B : Anciens joints γ remplacés par Sn + composé Ni-Sn.

par une solution liquide d'étain-nickel, parsemée de composé défini Sn-Ni (25 % pds Ni) (*fig.* 2). La figure 3 donne, à temps constant, la croissance de la phase α en fonction de la température : celle-ci croît brutalement à la disparition des derniers composés définis [5].

Comme pour le système acier 18-10/Zn [2], il s'agit bien d'un phénomène de diffusion pseudo-binaire, le nickel étant le seul élément à migrer vers

le métal liquide. La solution solide s'enrichit, en sens inverse, en étain et évolue donc rapidement vers une structure ferritique fer-chrome-étain.

INTERPRÉTATION. — Pour expliquer ces résultats, on tient compte en général de la solubilité des différents éléments dans le métal liquide ([2]). En effet, considérant le chrome, on sait que ce dernier est insoluble dans

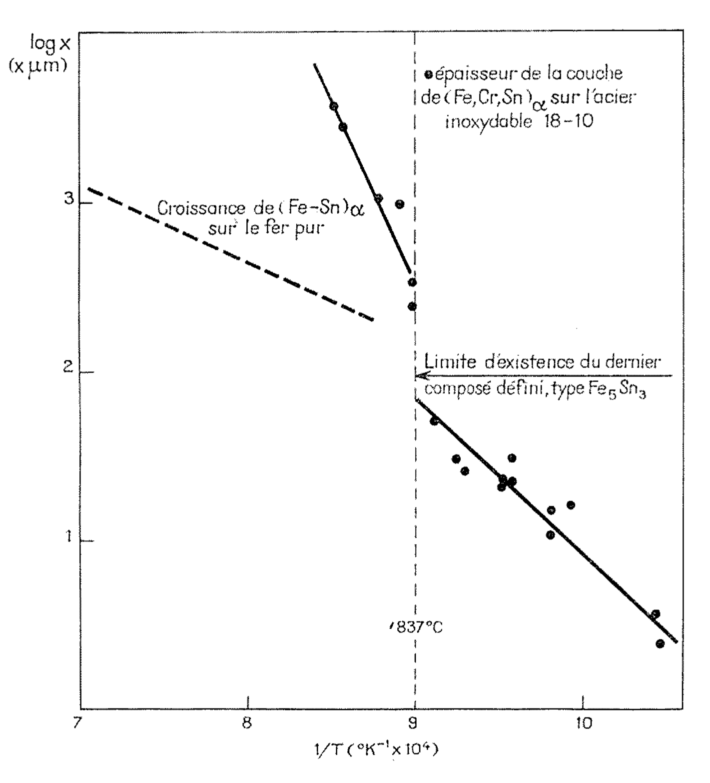


Fig. 3. — Variation en fonction de 1/T de l'épaisseur de la phase α (x) formée par diffusion sur un 18-10 avec l'étain liquide, pour une durée de 2 jours, et comparaison avec le fer pur : on remarque une accélération de cette croissance après disparition des composés définis.

l'étain et qu'il doit donc difficilement migrer vers le liquide, restant ainsi dans l'austénite, ou dans les composés définis. De même, la solubilité du fer dans l'étain n'est que de 5 % at. à 900°C, sa dissolution dans l'étain ne sera donc pas importante. Au contraire, le nickel, très soluble dans l'étain liquide (25 % at. à 900°C), ne participe pas à la croissance des composés définis et son départ rapide vers l'étain liquide favorise la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$.

Nous pensons toutefois que l'interprétation basée seulement sur la solubilité des éléments de la solution solide dans le liquide n'est pas suffisante : en effet, si ce facteur seul était responsable, la transforma-

tion $\gamma \rightarrow \alpha$ devrait se produire de façon aussi rapide dans le cas d'un couple tel que 18-10/plomb puisque le plomb est lui-même un élément où le nickel est très largement soluble (15 % at. à 1150°C), tandis que le fer et le chrome ne donnent ni solution solide, ni solution liquide, ni composé défini.

Or, sur des couples 18-10/plomb, traités 4 jours à 1150°C, nous n'avons observé qu'une couche superficielle de ferrite de 40 μ d'épaisseur et non pas une transformation des échantillons dans toute leur masse. Dans ce cas, la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est donc beaucoup plus lente qu'avec l'étain liquide. L'interprétation basée sur la solubilité du nickel dans le métal liquide n'est donc pas suffisante et pour que l'austénite se transforme en ferrite très rapidement (en quelques heures à 1000°C sur plusieurs millimètres d'épaisseur), nous pensons qu'il faut aussi que les ions du liquide aient eux-mêmes une action alphagène très marquée, qui permet d'accélérer la formation de la ferrite. Il en est bien ainsi avec le zinc et l'étain liquides.

(*) Séance du 11 septembre 1972.

(1) W. D. Manly, *Corrosion*, 12, 1956, p. 46.
(2) M. Andreani, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1970.
(3) F. Sirča, *Mem. Sc. Rev. Met.*, 57, n° 11, 1960, p. 879.
(4) D. Treheux, P. Poyet et P. Guiraldenq, *Met. Corr. Ind.*, 559, 1972.
(5) D. Treheux et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 275, série B, 1972, p. 106.

Laboratoire de Métallurgie-Physique,
École Centrale de Lyon,
B. P. n° 17,
69130 *Ecully,*
Rhône.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Séparation des phases des alliages binaires eutectiques par ultracentrifugation.* Note (*) de MM. **Spyros Papamichael** et **Constantin Conophagos**, présentée par M. Paul Bastien.

Nous avons montré ([1]) que par solidification d'un alliage binaire hypo- ou hypereutectique pendant une ultracentrifugation (20 000-40 000 tr/mn) on doit obtenir, en général en deux couches séparées, le solide proeutectique et le solide provenant de la solidification du liquide eutectique.

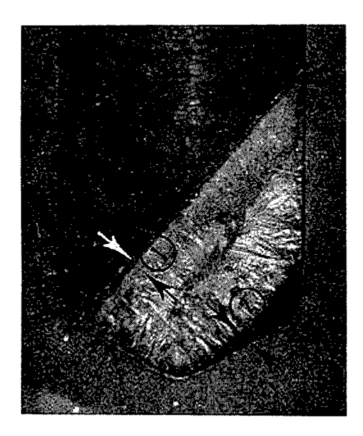


Fig. 1. — Résultat de la solidification de l'alliage eutectique (Bi + Sn), après un cycle de solidification.
(Durée : 25 mn; accélération : 24 500 g.).
(1) Couche d'étain; (2) Couche de bismuth (noire).
Entre les deux couches, on a la couche de l'eutectique.

Dans la Communication précitée, nous ne nous prononcions pas sur la possibilité de la séparation par ultracentrifugation pendant la solidification, des deux phases d'un alliage exactement eutectique. Seule la méthode expérimentale pouvait répondre à cette question. Dans le présent travail, nous donnons les résultats favorables de notre recherche expérimentale sur ce sujet.

Nous avons utilisé des alliages à bas point de fusion pour pouvoir utiliser une ultracentrifugeuse ordinaire, à laquelle nous avons adjoint un chauffage rayonnant extérieur. Nous avons choisi les alliages suivants :

a. Pb + Sn. — Constitution eutectique en poids : Pb = 38,1 %, Sn = 61,9 %. F 183°C.

b. Bi + Sn. — Constitution eutectique en poids : Bi = 57 %, Sn = 43 %. F 139°C.

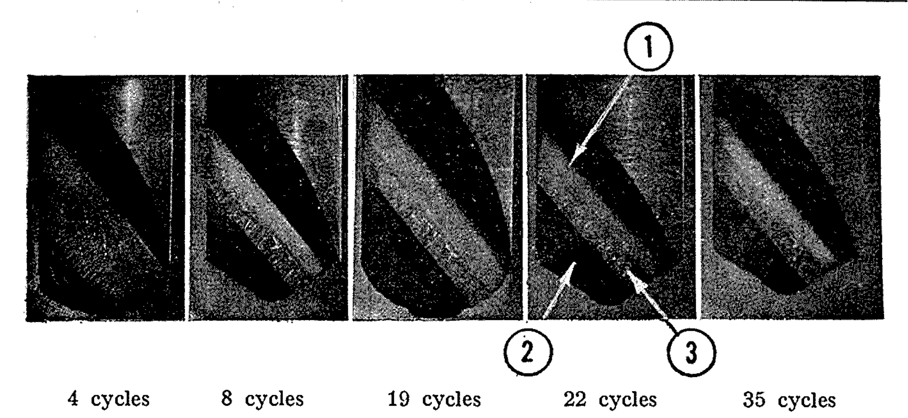


Fig. 2. — La séparation des phases de l'alliage (Bi + Sn) après 4, 8, 19, 22 et 35 cycles de refusions-recristallisations.

(1) Sn; (2) Bi; (3) Eutectique non séparé.

10 cycles 15 cycles 24 cycles

Fig. 3. — La séparation des phases de l'alliage (Pb + Sn) après 10, 15 et 24 cycles de refusions-recristallisations.

(1) Sn; (2) Pb; (3) Eutectique non séparé.

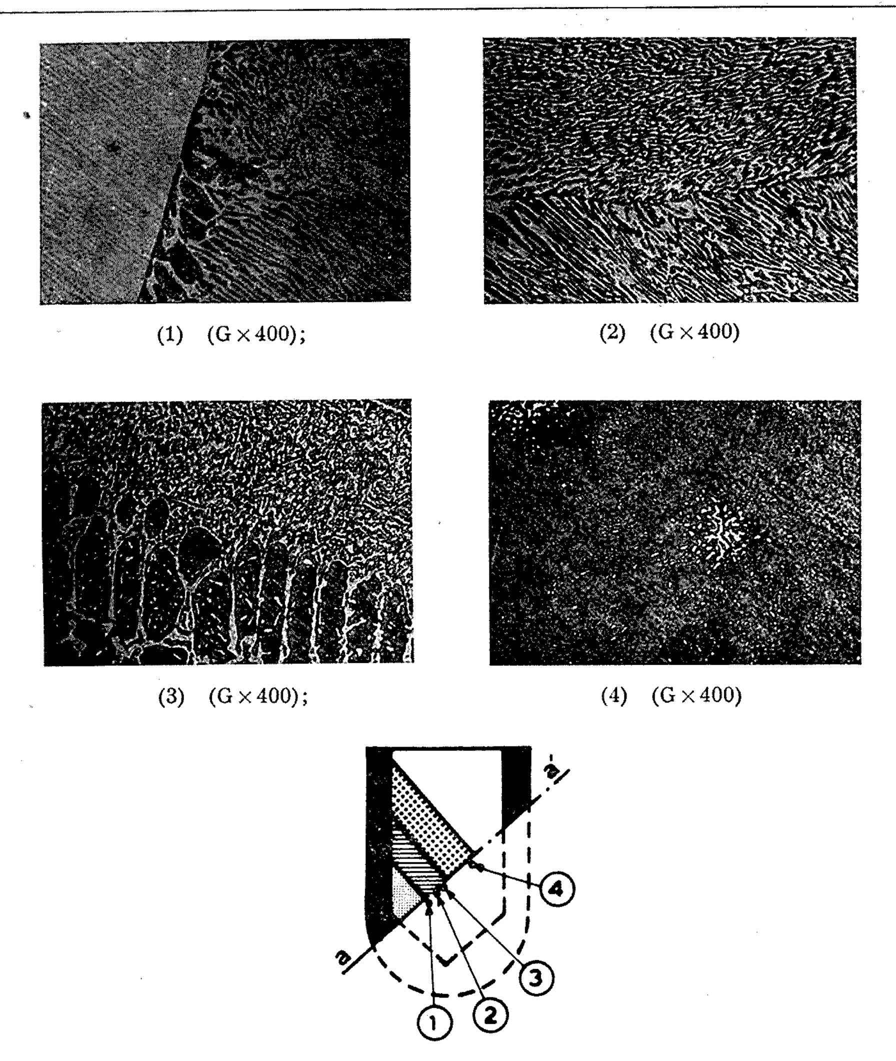
On introduisait dans la tête de l'ultracentrifugeuse l'alliage liquide dans des tubes en acier.

Le chauffage et la régulation de la température se faisaient par rayonnement d'une résistance électrique extérieure.

L'accélération employée était de l'ordre de 25 000 g.

Nous avons opéré au début avec une seule solidification, suffisamment lente (25 mn).

Nous avons observé que, malgré la lenteur de l'opération, la séparation des phases constituantes était médiocre.



(1) (G×400); (2) (G×400)

(3) (G×400); (4) (G×400)

Fig. 4. — Micrographies des couches obtenues pour l'alliage (Bi + Sn) après 35 cycles de refusions-recristallisations.
Les micrographies sont prises aux points indiqués sur le schéma ci-contre.

A la figure 1 nous donnons le résultat d'une telle solidification. On voit que l'alliage est encore sous forme d'eutectique sauf deux couches minces en haut et en bas des deux phases constituantes.

Nous avions alors pensé que la solution du problème devrait être recherchée à l'aide de refusions et solidifications successives suivant des cycles où la refusion se ferait à une température contrôlée, en principe légèrement supérieure à la température eutectique.

L'expérience a montré la justesse de nos vues.

Nous avons obtenu, après un nombre de cycles de l'ordre de 25, une séparation nette des deux solutions solides qui constituent les deux phases de l'eutectique.

A la figure 2, nous donnons les résultats de la solidification de l'alliage (Bi + Sn).

A la figure 3 nous donnons les résultats analogues pour l'alliage (Pb + Sn).

A la figure 4 nous donnons une série de micrographies pour le cas de l'alliage (Bi + Sn).

(*) Séance du 18 septembre 1972.

(1) C. Conophagos et S. P. Papamichael, *Ségrégation des phases d'un alliage binaire par ultracentrifugation* (Communication à l'Académie d'Athènes, juin 1968).

École Polytechnique d'Athènes,
Patission 42,
Athènes 147,
Grèce.

MÉTALLURGIE. — *Comparaison des énergies d'activation d'électrodiffusion de la sous-structure de polygonisation et des repères superficiels du ferrosilicium à 3,1 % de silicium dans l'intervalle de température* 410-820°C. Note (*) de MM. **Jean-Claude Pieri**, **Ahmed Niazi** et **Roger Jouty**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude de la variation en fonction de la température des vitesses de déplacement de la sous-structure de polygonisation et des repères superficiels lors des expériences d'électrodiffusion permet d'attribuer une énergie d'activation à chacun de ces types d'éléments et par suite de montrer que la sous-structure de polygonisation a un comportement spécifique dans ces expériences.

1. Dispositif expérimental. — Les expériences d'électrodiffusion que nous avons entreprises présentent des caractéristiques communes à celles que nous avons déjà réalisées sur des monocristaux orientés de ferrosilicium afin de déterminer l'énergie d'activation d'électrodiffusion

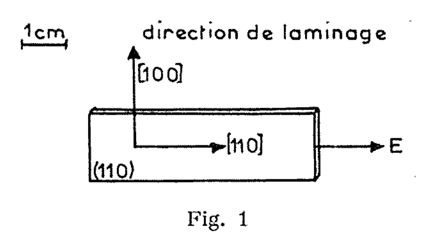


Fig. 1

de la sous-structure de polygonisation détectée au moyen des rayons X par la méthode Berg-Barrett ([1]). Les caractéristiques communes à ces deux séries d'expériences résident d'une part dans la préparation, l'orientation (*fig.* 1) et le montage sur la tête goniométrique sans contrainte des échantillons et d'autre part dans les dispositifs de chauffage et l'intervalle de température envisagé (410-820°C).

La technique mise en œuvre dans cette série d'expériences consiste à observer optiquement lors du passage du courant électrique le mouvement de repères tracés sur la surface des monocristaux étudiés. Ces repères sont constitués par des rayures rectilignes très fines, tracées perpendiculairement au sens de passage du courant, régulièrement espacées de millimètre en millimètre de la cathode à l'anode. Le mouvement d'électromigration de ces rayures est observé au moyen d'une lunette de visée équipée d'un oculaire à deux réticules : le premier réticule reste fixé sur un repère

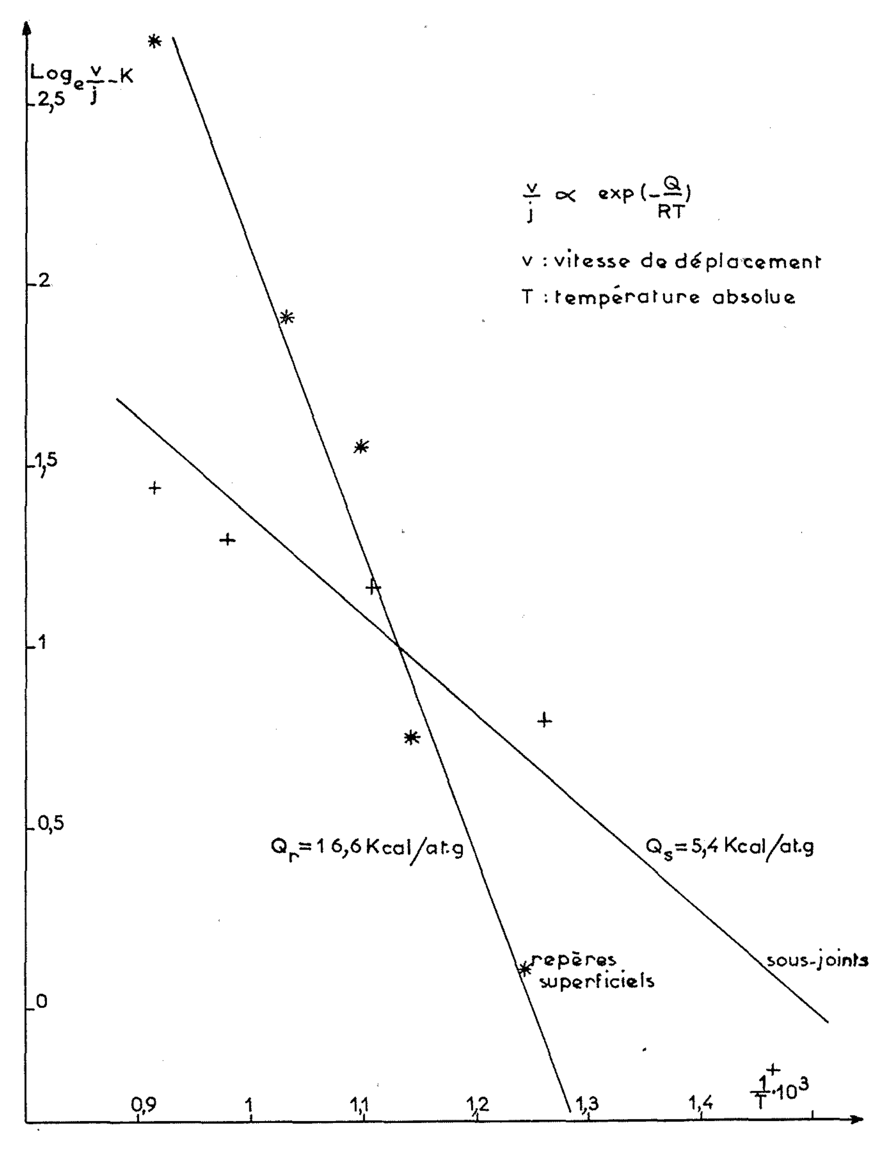


Fig. 2

lié aux électrodes, son rôle consiste à mette en évidence tout mouvement parasite susceptible de modifier la position du référentiel fixe des mesures; le deuxième réticule mobile grâce à une vis micrométrique peut se déplacer le long de l'échantillon, la précision de chaque pointé étant égale à $\pm 5\ \mu$, il permet de repérer le mouvement du référentiel mobile par rapport au référentiel fixe lié au laboratoire.

Il est à noter tout d'abord que l'intervalle de température (410-820°C) considéré se situe dans une région de température où les expériences d'électrodiffusion sur les alliages de ferrosilicium ne sont pas habituellement réalisées à cause de la très faible amplitude du mouvement observé ([2]), il faut donc s'attendre à réaliser des expériences de longue durée qui imposent la nécessité d'opérer sous une atmosphère d'Argon afin d'éviter l'oxydation. Cette oxydation est un facteur très efficace pour entraver le mouvement des repères superficiels, par contre, dans le cas des expériences d'électrodiffusion utilisant les rayons X, la précaution de l'atmosphère neutre ne s'impose pas à cause de la pénétration de rayons X sous la couche protectrice d'oxyde SiO_2 formée à la surface de l'échantillon ([3]).

La température, facteur important de chaque expérience, est déterminée à travers un hublot d'observation de l'enceinte où se trouve placé l'échantillon grâce à un pyromètre optique pour les températures les plus élevées et par une série de thermocouples disposée le long de l'échantillon pour les températures les plus basses de l'intervalle étudié.

2. Résultats. — *Chauffage en courant alternatif.* — Le passage d'un courant alternatif d'intensité efficace égale à 40 A (température atteinte : 530°C) pendant 5 jours ne provoque pas de déplacement notable des rayures observées.

Cette expérience confirme le fait que la dilatation, le gradient thermique et le fluage de l'échantillon sur la tête goniométrique utilisée n'interviennent pas de façon appréciable dans le déplacement éventuel des rayures tracées sur l'échantillon.

Chauffage en courant continu. — Lors du passage d'un courant continu de forte densité j de l'ordre de 10^7 A/m², les rayures se déplacent globalement vers l'anode (+) et l'inversion du sens de passage du courant provoque une inversion de leur sens de migration.

Si on suppose que dans l'alliage homogène qui constitue le matériau étudié les temps d'application du champ électrique ne permettent pas une modification notable de la composition dans la partie centrale de l'échantillon, il ressort des expériences réalisées, les repères superficiels se déplaçant vers l'anode (+), que le transport de matière dans le ferrosilicium à 3,1 % de silicium s'effectue lors d'une électrodiffusion vers la cathode (—). Ce sens de migration est identique à celui observé pour les sous-joints de polygonisation. Par contre l'énergie d'activation de migration des repères superficiels déterminée à partir de la courbe Log $(v/j) = f(1/T)$ qui s'élève à

$$Q_r = 16{,}6 \text{ kcal/at-g}$$

s'avère nettement supérieure à l'énergie d'activation de migration de la sous-structure de polygonisation que nous avons trouvé égale à :

$$Q_s = 5{,}4 \text{ kcal/at-g.}$$

CONCLUSION. — De l'étude réalisée, il apparaît que dans ces expériences d'électromigration les sous-joints de polygonisation ont un comportement spécifique qui se différentie nettement de celui des repères superficiels par l'intermédiaire de la valeur de l'énergie d'activation d'électrodiffusion.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) A. NIAZI, J. C. PIERI et R. JOUTY, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1983.
(2) Y. ADDA et J. PHILIBERT, *La diffusion dans les solides*, P. U. F., II, 1966, p. 1170.
(3) J. BENARD, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, II, 1964, p. 154.

Laboratoire de Physique des Métaux,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier, Hérault.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude viscosimétrique de la complexation de deux polyacides.* Note (*) de MM. **Michel Morcellet** et **Claude Loucheux**, présentée par M. Georges Champetier.

La complexation de l'acide poly-(L glutamique) et de l'acide polyacrylique avec l'éthyl-4 pyridine quaternisé a été étudiée.
Le comportement viscosimétrique des solutions étudiées est qualitativement semblable mais l'amplitude des variations de la viscosité intrinsèque est différente.
Cette différence a été interprétée en termes de conformations des deux polyacides.

La réaction de complexation de l'éthyl-4 pyridine quaternisé par le bromoéthane, avec un groupement acide carboxylique peut s'écrire :

$$—COO^{\ominus}\ Na^{\oplus} + C_2H_5\text{-}C_5H_4N^{\oplus}\text{-}CH_2\text{-}CH_3\ Br^{\ominus} \longrightarrow —C(=O)\text{-}O^{\ominus}\cdots N^{\oplus}(C_5H_4\text{-}C_2H_5)\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + Na^{\oplus} + Br^{\ominus}$$

Si le groupement acide carboxylique est porté par une chaîne macromoléculaire, la complexation va pouvoir être mise en évidence par augmentation de viscosité. Nous avons étudié deux polyacides, l'acide poly-(L glutamique) et l'acide polyacrylique.

L'acide poly-(L glutamique) était fourni sous forme de sel de sodium par la firme « Pilot Chemicals ». Sa masse moléculaire moyenne en poids était $\overline{M}_p = 80\,000$.

L'acide polyacrylique était un échantillon syndiotactique préparé au laboratoire selon la méthode préconisée par Bovey ([1]). Sa masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ a été obtenue à partir d'une loi viscosimétrique ([2]); $\overline{M}_n = 6\,000$.

L'éthyl-4 pyridine quaternisé a été préparé directement par chauffage à reflux d'éthyl-4 pyridine en présence d'un excès de bromoéthane ([3]).

La réaction de complexation a été étudiée en milieu basique tamponné :
$KH_2PO_4/NaOH$ pour le pH 8;
$Na_2HPO_4/NaOH$ pour le pH 11.

Les solutions d'étude ont été obtenues en mélangeant une solution de polyacide dans le tampon convenable à une solution d'éthyl-4 pyridine

quaternisé dans le même tampon. Les viscosités intrinsèques des mélanges ont été mesurées et les résultats sont représentés sur la figure 1 en fonction du rapport molaire

$$r = \frac{[\text{Éthyl-4 pyridine quaternisé}]}{[\text{COO}^{\ominus}]},$$

pour l'acide poly-L glutamique à pH 8 et pour l'acide polyacrylique à pH 11.

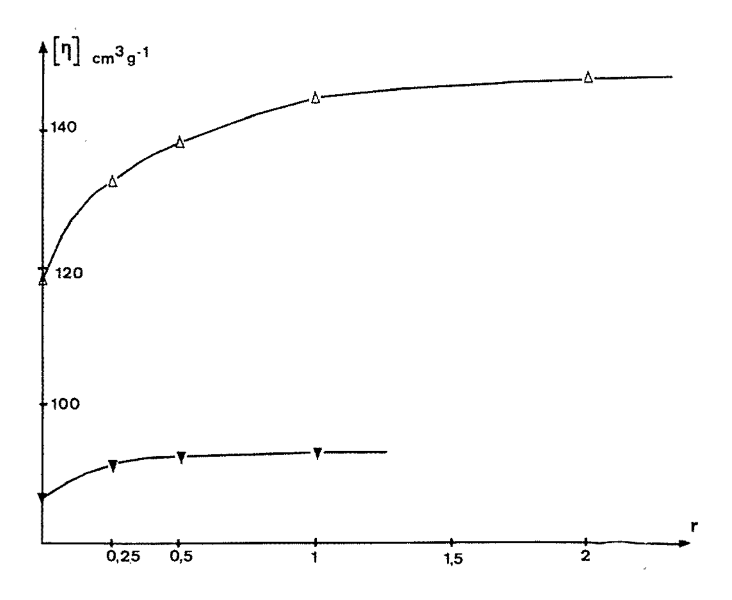


Fig. 1. — Complexation des polyacides.

△ Acide poly-(L glutamique) à pH 8; ▼ Acide polyacrylique à pH 11.

Les deux courbes obtenues sont d'allures semblables. Toutefois, l'amplitude de la variation de viscosité intrinsèque est très sensiblement plus grande pour l'acide poly-(L glutamique) que pour l'acide polyacrylique. Ce fait peut être interprêté qualitativement en termes de conformation des polyacides en solution. L'acide polyacrylique syndiotactique à pH 11 se présente sous forme de chaîne statistique étirée sous l'action des charges négatives (effet polyélectrolyte). Le remplacement des contre-ions $Na^{\oplus}$ par le groupe provenant de l'éthyl-4 pyridine quaternisé ne change guère la conformation de la macromolécule.

L'augmentation de viscosité intrinsèque semble le fait de l'augmentation de masse moléculaire due à la complexation. Dans le cas de l'acide poly-(L glutamique), la structure à des pH égaux ou supérieurs à 8 est une structure hélicoïdale très étirée [(4), (5)].

Le remplacement d'un certain nombre de cations $Na^{\oplus}$ par le groupe provenant de l'éthyl-4 pyridine quaternisé, rigidifie considérablement la structure et se traduit par une importante augmentation de la viscosité intrinsèque.

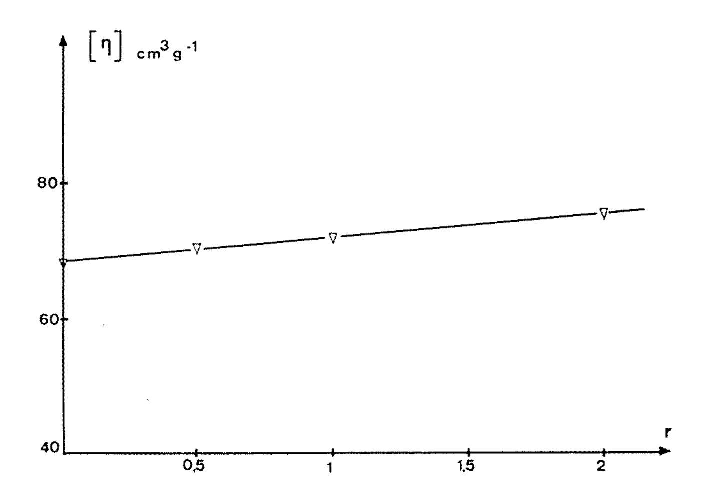


Fig. 2. — Complexation de l'acide polyacrylique à pH 8.

La forme des courbes obtenues suggère qu'en présence d'un excès d'éthyl-4 pyridine quaternisé, le nombre de sites carboxyliques complexés tend vers une limite. Malheureusement, la technique viscosimétrique utilisée ne permet pas de calculer le nombre de sites complexés.

Un autre cas peut se présenter : la figure 2 montre la complexation de l'acide polyacrylique à pH 8. On n'atteint pas une viscosité intrinsèque constante. Il semble que l'on ait affaire à un équilibre qui se déplace progressivement lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'éthyl-4 pyridine quaternisé.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) F. A. Bovey, *J. Polymer. Sci.*, A, 1, 1963, p. 843.
(2) A. Takahashi, N. Hayashi et I. Kagawa, Kogyo Kagaku Zasshi, *J. Chem. Soc. Japan*, Ind. Chem. Sec., 60, 1957, p. 1059.
(3) C. L. Arcus et W. A. Hall, *J. Chem. Soc.*, Suppl. nº 2, 1964, p. 5995.
(4) M. L. Tiffany et S. Krimm, *Biopolymers*, 6, 1968, p. 1379.
(5) W. A. Hiltner, A. J. Hopfinger et A. G. Walton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, nº 12, 1972, p. 4324.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Université des Sciences et Techniques
de Lille,
B. P. nº 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Structure lamellaire cristalline présentée par les systèmes copolymère polystyrène-polyoxyéthylène/phtalate de diéthyle. Influence de la concentration en solvant et de la température de cristallisation sur le repliement des chaînes de polyoxyéthylène.* Note (*) de Mme **Monique Gervais**, MM. **Gilbert Jouan** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié, par diffraction des rayons X aux petits angles, la structure lamellaire cristalline présentée par un copolymère polystyrène-polyoxyéthylène de faible masse moléculaire mis en présence de phtalate de diéthyle. Nous avons montré que dans cette structure, les séquences de polyoxyéthylène cristallisent en se repliant sur deux couches superposées et que le nombre des plis varie de façon discontinue avec la concentration en solvant et la température de cristallisation.

Nous savons que le diagramme de phase température-concentration d'un système copolymère polystyrène-polyoxyéthylène (SOE)/phtalate de diéthyle, où le phtalate de diéthyle est un solvant préférentiel du polystyrène, délimite le domaine d'existence de deux mésophases; l'une correspond à une structure à chaînes de polyoxyéthylène cristallisées (LC), l'autre correspond à une structure à chaînes de polyoxyéthylène fondues (1). Cette Note mettra en évidence le mode de repliement des séquences cristallisées de polyoxyéthylène (POE) dans la structure LC; elle montrera l'influence sur ce repliement de la concentration en solvant et de la température de cristallisation.

Technique expérimentale. — Tenant compte des résultats obtenus lors de l'étude de la cristallisation d'homopolyoxyéthylènes (2), nous avons choisi, pour rendre plus aisée l'étude du repliement des séquences de POE, un copolymère de masse moléculaire relativement faible (M_n SOE = 9 000, % POE = 61), préparé par polymérisation anionique sous vide (1). Les gels ont été préparés en dissolvant le copolymère dans le phtalate de diéthyle à la concentration désirée; pour obtenir une bonne homogénéisation, les échantillons ont été portés à 80°C pendant plusieurs heures; ils étaient ensuite cristallisés à la température désirée.

Le diagramme de phase de ce système a été établi en utilisant simultanément l'analyse enthalpique différentielle (appareil « Perkin-Elmer » DSC 1 B muni de cellules de mesure étanches) et la diffraction des rayons X en rayonnement monochromatique.

Domaines d'existence et structure de la mésophase a chaînes de POE cristallisées. — Le diagramme de phase du système copolymère SOE/phtalate de diéthyle montre que cette structure existe à des températures inférieures à 40°C environ et pour des concentrations en solvant allant de 0 à 53 % (*fig.* 2). L'étude des diagrammes de diffraction des

rayons X et des thermogrammes relatifs à ce domaine, montre que la structure LC est lamellaire et que les chaînes de POE sont cristallisées [(1), (3)]. Dans cette structure, le feuillet élémentaire d'épaisseur totale d résulte de la superposition de deux couches; l'une d'épaisseur d_A contient le polystyrène en solution dans le phtalate de diéthyle; l'autre couche d'épaisseur d_B est formée par les séquences insolubles de POE cristallisées et repliées plusieurs fois sur elles-mêmes (3). Chaque macromolécule occupe en moyenne sur le plan des feuillets, la surface spécifique S.

Mode de repliement. Influence de la concentration en solvant. — L'évolution, à 25°C, des paramètres de la structure LC avec la teneur

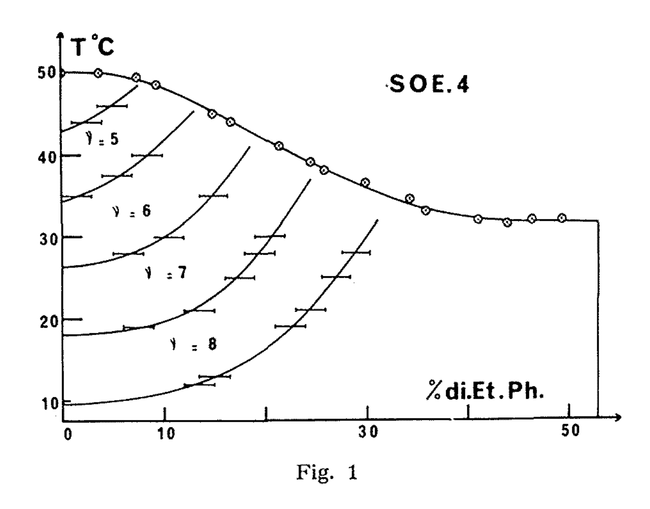


Fig. 1

du système en solvant (*fig.* 1) présente deux discontinuités lorsque la concentration en solvant augmente : la première apparaît pour une concentration en phtalate de diéthyle de 18 % environ et la seconde pour une concentration en solvant voisine de 27 %.

Lorsque la concentration en solvant augmente de 0 à 27 %, l'épaisseur d_B de la couche de POE cristallisée et la surface spécifique S évoluent sur deux paliers. Pour le premier palier, les valeurs de ces paramètres sont les mêmes que dans le copolymère à l'état sec ($d_B = 85$ Å, S = 443 Å). Pour le second palier, la valeur de d_B est inférieure ($d_B = 75$ Å) et celle de S est supérieure (S = 500 Å^2).

Lorsque la concentration en solvant croît de 27 à 53 %, l'épaisseur d_B décroît de façon continue; la surface spécifique S croît de façon continue.

On peut caractériser l'état des chaînes de POE cristallisées par un indice de repliment ν. ν représente le nombre de fois qu'une même séquence de POE se replie dans la couche cristalline du feuillet.

Pour calculer ν, il faut envisager deux modèles de repliement possibles :

— le premier où chaque séquence de POE se replie après avoir traversé toute l'épaisseur d_B de la couche cristalline et occupe sur le plan des feuillets la surface S/2;

— le second où chaque séquence de POE se replie après avoir traversé l'épaisseur $d_B/2$; elle occupe alors dans le plan des feuillets la surface S.

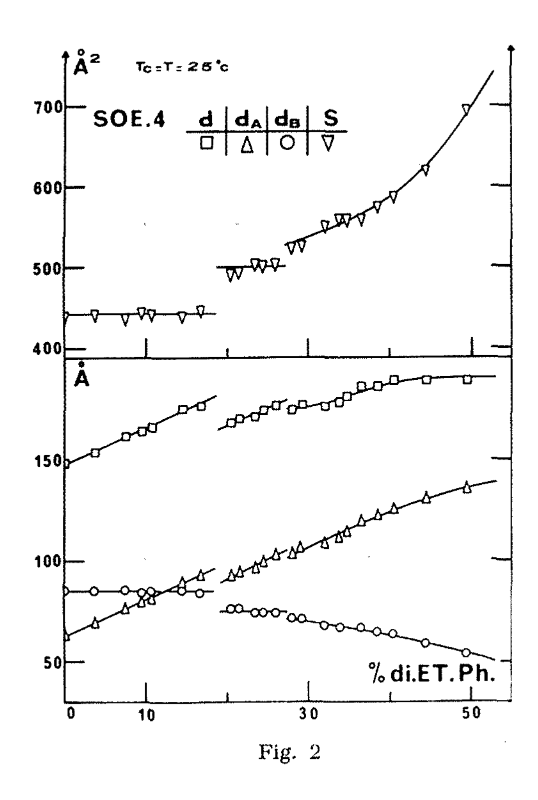


Fig. 2

Pour que chaque discontinuité entre les valeurs de d_B corresponde à un repli supplémentaire des chaînes de POE, il faut choisir le second modèle. De plus, ce mode de repliement permet seul d'interpréter la structure LC des systèmes copolymère SOE/solvant préférentiel du POE ([3]). Avec le second modèle de repliement, $\nu = 7$ pour le premier palier et $\nu = 8$ pour le second palier. Nous constatons que lorsque ν augmente, le domaine de concentrations correspondant à une valeur de ν donnée diminue (18 % pour $\nu = 7$; 9 % pour $\nu = 8$). Il n'est donc pas étonnant que, pour des concentrations en phtalate de diéthyle supérieures à 27 % et pour lesquelles ν est supérieur à 8, l'épaisseur d_B semble diminuer de façon continue. On interprète cette décroissance par une augmentation quasi continue de ν.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE CRISTALLISATION. — Considérons un gel ayant une teneur en solvant de 10 %. Dans ce gel cristallisé à 25°C, nous avons montré que l'indice de repliement du POE est égal à 7. Cristallisons ce gel à des températures croissantes : ν reste constant jusqu'à des températures proches de 29°C puis change brusquement dans un intervalle de température de 2°C environ et devient égal à 6; pour une température voisine de 42°C, ν passe bruquement de 6 à 5. Les séquences de POE se déplient donc par sauts successifs lorsque la température de cristallisation augmente. En étudiant des gels de concentrations différentes, nous avons tracé le diagramme température de cristallisation-concentration (*fig.* 2) qui délimite quatre domaines où l'indice de repliement ν du POE reste constant et successivement égal à 8, 7, 6 et 5 à mesure que la température de cristallisation augmente de 10 à 46°C.

CONCLUSION. — Nous avons montré que dans la structure lamellaire cristalline présentée par un système copolymère SOE/phtalate de diéthyle, les séquences cristallisées de POE se replient sur deux couches superposées. Lorsque l'indice de repliement ν de ces séquences est inférieur à 9 :

— il augmente de façon discontinue avec la concentration en solvant;

— il diminue par sauts successifs lorsque la température de cristallisation augmente.

L'influence sur ce repliement de la masse moléculaire du copolymère, de sa composition et de la nature du solvant (préférentiel de l'une ou de l'autre séquence) fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(1) M. GERVAIS et B. GALLOT, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 784.

(2) P. SPEGT, *Die Makromolekulare Chemie*, 140, 1970, p. 167-177.

(3) M. GERVAIS, A. DOUY et B. GALLOT, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 13, 1971, p. 289-303.

Centre de Biophysique moléculaire,
C. N. R. S.,
45000 *Orléans* 02,
Loiret.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Action de l'hydrure de diéthylaluminium sur les copolymères statistiques méthacrylonitrile-styrène.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Neyer** et **Gérard Riess**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition d'hydrure de diéthylaluminium sur les copolymères statistiques méthacrylonitrile-styrène a été étudiée par dosage d'azote. Le rendement en dérivé cétiminique est maximal pour des quantités équimoléculaires d'alkylaluminium et de nitrile.

L'action des organoaluminiques sur les liaisons multiples carbone-hétéroatome a fait l'objet de plusieurs travaux et certains auteurs ont étudié, en particulier, l'addition des trialkylaluminium sur la fonction nitrile conduisant aux dérivés aluminiques d'imine [(1) à (4)] :

$$R{-}CN + AlR'_3 \begin{cases} \xrightarrow{\text{addition}} R{-}\overset{\overset{\displaystyle R'}{|}}{C}{=}N{-}AlR'_2 \\ \xrightarrow{\text{réduction}} R{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{=}N{-}AlR'_2 + \text{alcène} \end{cases}$$

(si R' = — éthyle, — isopropyle, ...)

Pour ce type de réaction, K. Ziegler et coll. (5) mentionnent déjà qu'un hydrure de dialkylaluminium réagit plus vite et à des températures plus basses pour réduire la fonction nitrile en cétimine correspondante (6) :

$$R{-}CN + HAlR'_2 \rightarrow R{-}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{=}N{-}AlR'_2$$

Le but de cette étude étant la préparation de composés organoaluminiques macromoléculaires, cette dernière réaction a été transposée à des polymères comportant des fonctions nitriles.

Des composés organoaluminiques macromoléculaires ont déjà été obtenus par réactions d'addition sur la double liaison carbone-carbone [(7), (8)], mais aucune étude détaillée n'a été relevée dans le cas de liaisons multiples carbone-hétéroatome.

L'addition d'une mole d'hydrure de dialkylaluminium sur un polymère comportant des fonctions nitriles (réaction 1) donne ainsi la cétimine correspondante (produit *a*), qui par hydrolyse en milieu acide conduit au dérivé aldéhydique (produit *b*).

Réaction 1 :

$$\sim\underset{\displaystyle C{\equiv}N}{\overset{|}{\sim}}\sim + HAlR_2 \rightarrow \sim\underset{\displaystyle H\diagup C{=}N{-}AlR_2}{\overset{|}{\sim}}\sim \ \underset{H^+}{\overset{H_2O}{\rightarrow}} \ \sim\underset{\displaystyle H\diagup C{=}O}{\overset{|}{\sim}}\sim$$

(produit *a*) (produit *b*)

Par l'addition successive de deux moles d'hydrure sur ce même type de polymère (réaction 2) le dérivé aminé est formé (produit *c*), lequel par hydrolyse donne l'amine primaire correspondante (produit *d*).

Réaction 2 :

$$\sim\underset{\displaystyle H\diagup C{=}N\diagdown AlR_2}{\overset{|}{\sim}}\sim + HAlR_2 \rightarrow \sim\underset{\displaystyle H{-}C{-}H \atop {|} \atop R_2Al\diagup N \diagdown AlR_2}{\overset{|}{\sim}}\sim \ \underset{H^+}{\overset{H_2O}{\rightarrow}} \ \sim\underset{\displaystyle CH_2 \atop {|} \atop NH_2}{\overset{|}{\sim}}\sim$$

(produit *c*) (produit *d*)

Un atome d'hydrogène placé sur le carbone en α du nitrile peut être activé par celui-ci et donner lieu à des réactions parasites d'élimination [9]; ces réactions sont évitées en utilisant un comonomère comportant des groupements méthyles en α des nitriles.

MODE OPÉRATOIRE. — On utilise un hydrure de diéthylaluminium (DEAH) ayant une teneur en « aluminium actif » de 99,9 % et une teneur en hydrure voisine de 92 %. Cette dernière a été vérifiée systématiquement à 2 % près par dosage spectrophotométrique ultraviolet, à 500 mμ, d'un complexe coloré DEAH-benzylidène-aniline [10].

Par ailleurs on utilise des copolymères statistiques méthacrylonitrile-styrène (MAS). Ceux-ci ont été préparés avec des taux de conversion inférieurs à 10 % pour obtenir une homogénéité en composition aussi grande que possible.

Les réactions principales 1 et 2 sont suivies quantitativement par dosage d'azote selon Kjeldahl sur les copolymères traités après hydrolyse en milieu acide.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN HYDRURE DE DIÉTHYLALUMINIUM. — Pour un MAS donné, on obtient les résultats indiqués dans le tableau.

On constate que la perte en azote est proportionnelle à la concentration en organoaluminique. On obtient un minimum en taux d'azote, donc un maximum en rendement de cétimine, pour une concentration en DEAH voisine de la composition initiale $C{\equiv}N_0$ du MAS (essais n° 6). Pour des

concentrations supérieures, on observe la prédominance de la réaction 2 caractérisée par une augmentation du taux d'azote au cours des essais n°s 7 à 10.

TABLEAU

Essais....	Témoin	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
DEAH Taux d'hydrure (millimoles)	–	0,255	0,51	1,02	2,04	3,32	**4,58**	5,87	7,65	10,2	15,3
MAS Taux d'azote (millimoles)	4,53	4,48	4,27	3,92	3,25	1,81	**1,11**	1,40	1,56	2,28	3,17

Conditions expérimentales : température, 100°C, durée, 15 h.

MAS : $\overline{M}_n = 190\,000$ et composition à 20,25 % en poids de monomère méthacrylique.

Solution : 5 g/l soit 1,5 g de MAS dans 300 cc de toluène soit $4,53.10^{-3}$ moles de nitriles par essais

DEAH : solution à 6 % en volume dans le toluène.

Il faut remarquer qu'en dehors des réactions 1 et 2 il existe toute une série de réactions secondaires possibles, du type complexe d'addition ou d'association entre les divers organoaluminiques, ce qui provoque l'intense gélification du milieu, gel entièrement détruit par l'hydrolyse.

Remarque. — La faible perte d'azote de l'essai n° 1 est due essentiellement aux toutes dernières traces d'impuretés présentes dans le milieu réactionnel; les 250 μmoles d'alkylaluminium constituent ainsi le seuil de précision de notre concentration en DEAH.

Influence d'un trialkylaluminium. — Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, on fait varier la concentration en organoaluminique d'un mélange équimolaire de triéthylaluminium (TEA) et d'hydrure de diéthylaluminium (DEAH) pour un MAS donné.

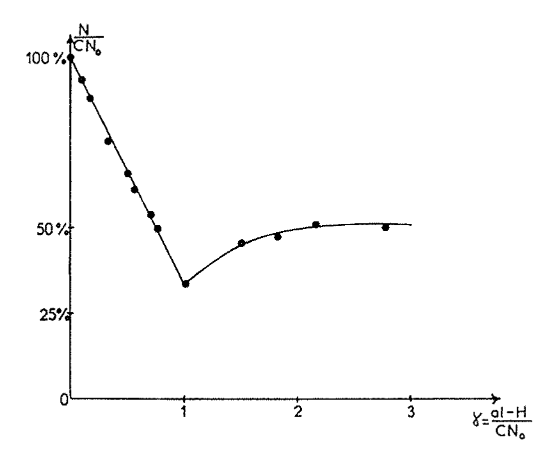
On constate un simple effet de dilution de l'organoaluminique par le TEA, à cette température, seul l'hydrure semble réagir. En effet le minimum en taux d'azote est obtenu pour une concentration double en organoaluminique, donc toujours pour une quantité d'hydrure égale à celle des nitriles initiaux.

Ayant ainsi montré que dans un mélange de TEA et de DEAH seul l'hydrure réagit, on peut définir par γ le rapport des quantités molaires d'hydrure de dialkylaluminium engagées aux quantités initiales de fonctions nitriles présentes dans le MAS.

La figure illustre ces résultats.

Des résultats similaires ont également été obtenus en utilisant des MAS dont la composition varie de 6,5 à 29,5 % en poids de MAN et pour des

températures comprises entre 40 et 100°C. Dans tous ces essais on a observé en effet un minimum en taux d'azote pour des γ très voisins de l'unité. Seule la valeur de tous ces minimums varie en fonction de la composition du MAS et de la température de l'expérience.



Conditions expérimentales : Elles sont identiques à celles données en référence au tableau sauf pour le MAS.

MAS : $\overline{M}_n = 182\,000$ et dont la composition est de 29,5 % en poids de méthacrylonitrile soit $6{,}6.10^{-3}$ moles de nitrile par essai.

Ainsi pour les γ inférieurs à l'unité, la perte en azote est proportionnelle à la concentration en hydrure de dialkylaluminium : la réaction 1 prédomine. Pour des γ supérieurs à l'unité la réaction 2 prédomine, mais reste freinée par la diffusion du DEAH dans le gel macromoléculaire.

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(1) H. Reinheckel et D. Jahnke, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 2661.
(2) K. Strarowieyski, S. Pasynkiewicz et M. Boleslawski, *J. Organometal. Chem.*, 10, 1967, p. 393.
(3) S. Pasynkiewicz et S. Maciaszek, *J. Organometal. Chem.*, 15, 1968, p. 301.
(4) J. E. Lloyd et K. Wade, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 2662 et 5083.
(5) K. Ziegler, K. Schneider et J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.*, 623, 1959, p. 9.
(6) B. Bogdanovic et M. Velic, *Angew. Chem.*, 79, 1967, p. 818.
(7) G. Greber et G. Egle, *Makromol. Chem.*, 64, 1963, p. 68.
(8) H. Hulot, *Thèse* n° AO 6689, Paris VI, 1972.
(9) S. Pasynkiewicz, K. Strarowieyski et Z. Rzepkowska, *J. Organometal. Chem.*, 10, 1967, p. 527.
(10) W. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, 626, 1960, p. 23.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire « Plastiques »,
École Supérieure de Chimie de Mulhouse,
3, rue Alfred-Werner,
68200 Mulhouse,
Haut-Rhin.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des diagrammes d'équilibre de phases des lignes* $AuTe_2$-SnTe *et* AuSn-SnTe *du système ternaire* Au-Sn-Te. Note (*) de MM. **Bernard Legendre, Charles Souleau** et **Jean-Charles Rouland**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cadre de l'étude systématique des diagrammes des systèmes ternaires formés d'éléments appartenant aux groupes I_B, IV_B, VI_B [(1), (2)], nous étudions actuellement le système ternaire or-étain-tellure. Nous présentons dans cette Note les diagrammes de phase établis pour deux lignes d'invariance de ce ternaire s'appuyant sur les composés définis binaires à fusion congruente [(3), (4), (5)] : AuSn, $AuTe_2$ et SnTe.

Les diagrammes de phases que nous proposons ont été établis par ATD, analyse radiocristallographique et métallographie. Les trente alliages étudiés pour déterminer ces diagrammes sont préparés par union directe des éléments Au, Sn et Te (pureté 5 N) dans des ampoules de silice vidées d'air (10^{-3} Torr). L'ensemble des échantillons correspondant à un même

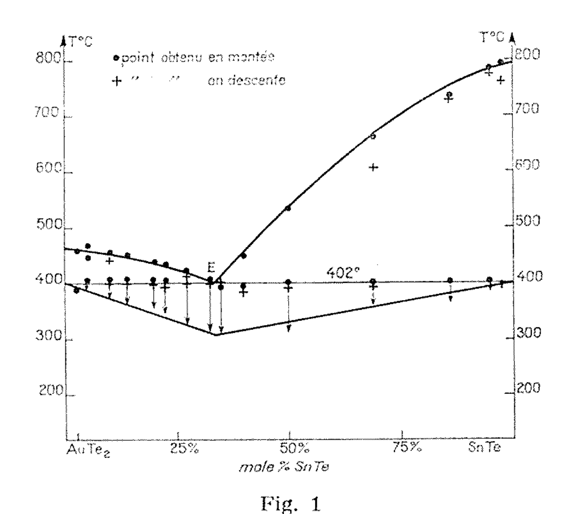


Fig. 1

binaire subit un même traitement thermique par paliers successifs de 48 h à 250 et à 500°C (au-dessus des points de fusion respectifs de l'étain et du tellure) avant d'être porté à 1100°C pendant 3 h (au-dessus du point de fusion de l'or), puis refroidis à la vitesse de 2°C mn^{-1} jusqu'à la température ambiante.

La ligne $AuTe_2$-SnTe (*fig.* 1) présente un diagramme simple. Les thermogrammes réalisés à la vitesse de 2°C mn^{-1} mettent en évidence une ligne eutectique à 402°C, l'eutectique ayant une composition de 32,5 moles %

en SnTe (*fig.* 3). La courbe de Tamman confirme ce résultat. Les thermogrammes obtenus pour des alliages de compositions voisines de celle de cet eutectique de part et d'autre de la ligne $AuTe_2$-SnTe présentent des accidents thermiques correspondant à des invariants ternaires situés à des températures inférieures à 402°C. Nous pouvons donc affirmer que la ligne $AuTe_2$-SnTe est une ligne d'invariance quasi binaire.

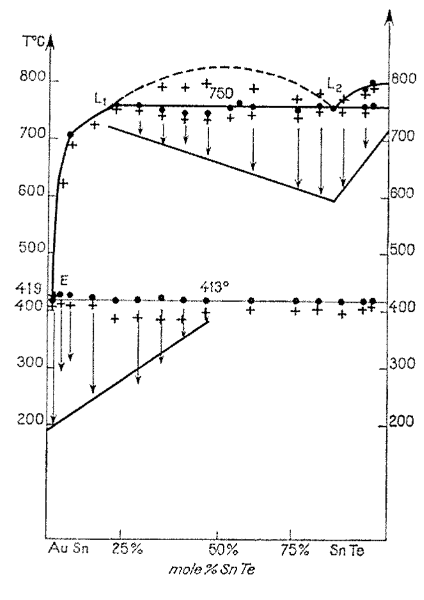


Fig. 2

Le diagramme de phases de la ligne AuSn-SnTe est donné par la figure 2. Il apparaît deux invariants aux températures de 413 et de 750°C. La position de l'eutectique est précisée par la courbe de Tamman et par le liquidus L_1 E défini par les accidents thermiques obtenus en ATD en descente de température. Cet eutectique est très proche de AuSn (98,7 moles %). L'invariant à 750°C correspond à une réaction monotectique

$$L_1 + SnTe \rightleftharpoons L_2$$

la courbe de démixtion limitant la zone à deux liquides est définie par des accidents thermiques très nets obtenus uniquement lors de la descente de température.

Nous cherchons actuellement à préciser le rôle joué par la ligne AuSn-SnTe dans le ternaire Au-Sn-Te. La zone de démixtion observée pour la ligne binaire s'étend en effet dans le ternaire et l'invariant L_1L_2 est donc une conodale de cette zone de démixtion ternaire. Le phénomène de démixtion liquide-liquide est mis en évidence par examen métallographique d'un alliage de composition 50 moles % SnTe-50 moles % AuSn



Fig. 3. — ε, $AuTe_2$-SnTe (G × 240).
Attaque HNO_3, 1/2 — 5 s.

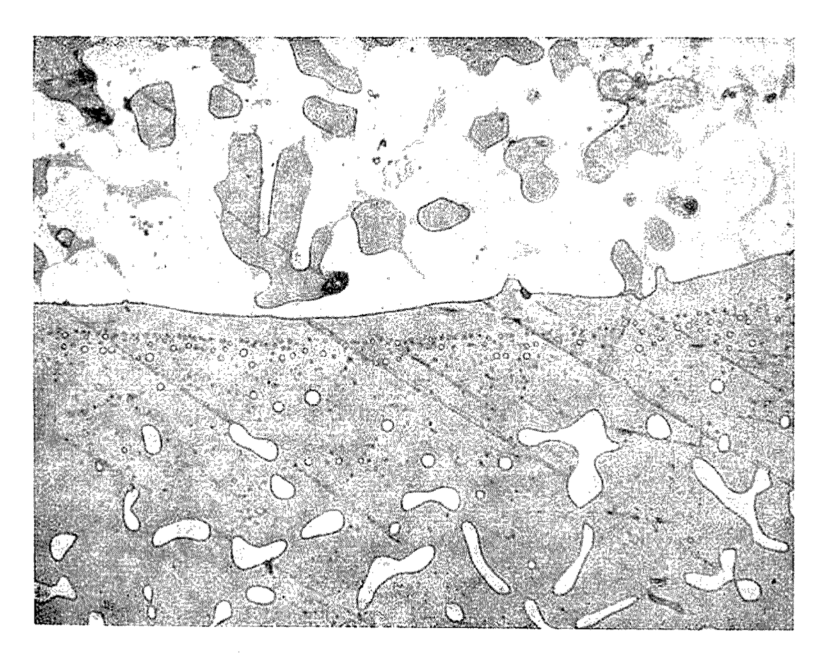


Fig. 4. — AuSn-SnTe (G × 240).
Attaque HNO_3, 1/2 — 5 s.

trempé à la température de 780°C. On observe sur la figure 3 la séparation des deux liquides solidifiés, l'un des liquides riche en SnTe (sombre), pauvre en AuSn (clair) correspond au point L_2, l'autre liquide riche en AuSn (clair), pauvre en SnTe (sombre) correspond au point L_1.

(*) Séance du 12 juin 1972.

(1) B. Legendre et C. Souleau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, n° 2, p. 469.
(2) B. Legendre et C. Souleau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, n° 2, p. 473.
(3) M. Hansen et K. Anderko, *Const. of binary alloys*, Mc Graw Hill, 1958, p. 233.
(4) M. Hansen et K. Anderko, *Const. of binary alloys*, Mc Graw Hill, 1958, p. 1209.
(5) M. Hansen et K. Anderko, *Const. of binary alloys*, Mc Graw Hill, 1958, p. 235.

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée
au C. N. R. S.,
U. E. R. des Sciences pharmaceutiques
et biologiques de Paris XI,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006-*Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une famille de combinaisons soufrées isotypes d'un alumino-silicate naturel, la mélilite.* Note (*) de M[lles] **Anne-Marie Lozac'h**, **Micheline Guittard** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les composés $La_{5/3}Ga_3S_7$ et $Ce_{5/3}Ga_3S_7$, dont le réseau et le groupe spatial ont été déterminés sur monocristaux, sont isotypes de la mélilite, les 10/3 d'atomes de terre rare étant répartis de façon désordonnée sur les quatre sites octocoordinés de chaque maille quadratique. Les composés $CaLAl_3S_7$ (L = La à Nd), $SrLaAl_3S_7$, $CaLaGa_3S_7$, $EuLGa_3S_7$ et $SrLGa_3S_7$ (L = La et Ce) possèdent également ce type structural. Mais l'absence d'une solution solide continue de $La_{5/3}Ga_3S_7$ à $CaLaGa_3S_7$ fait envisager la distribûtion ordonnée des atomes Ca et La sur les sites octocoordinés.

Au cours de l'étude du système La_2S_3-Ga_2S_3 [Lozac'h (1)], une nouvelle phase, fondant de façon congruente à 980°C, a été observée pour une composition voisine de $n = 0,63$ [$n = Ga/(Ga + La)$ en atomes]. L'impossibilité de lui attribuer une composition simple nous a conduits à entreprendre l'étude cristallographique qui suit.

Un monocristal, isolé dans une masse fondue et refroidie lentement, a été étudié par la méthode de Weissenberg et la méthode de précession de Buerger. Son réseau est quadratique, de paramètres :

$$a = 9,30\ \text{Å}, \qquad c = 6,03\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 0,648.$$

La seule condition de réflexion systématique concerne les réflexions $00l$ pour lesquelles l est pair. Elle conduit aux deux groupes spatiaux $P\,\bar{4}2_1\,m$ et $P\,\bar{4}2_1\,2$.

Dans ces deux groupes, les positions équivalentes des atomes sont en nombre pair. Compte tenu de la composition expérimentale ($n \approx 0,63$), de la masse volumique mesurée ($\rho = 4,17\ g.cm^{-3}$) et des conditions de symétrie précédentes, le contenu de la maille ne peut être que $La_{10/3}Ga_6S_{14}$. Dans ces conditions $n = 0,643$ et ρ calc. $= 4,25\ g.cm^{-3}$.

Une combinaison analogue est formée par le cérium, mais ne peut être obtenue qu'en recuisant vers 700°C le produit obtenu par trempe de la masse fondue vers 1100°C. Les paramètres de $Ce_{10/3}Ga_6S_{14}$ valent :

$$a = 9,29\ \text{Å}, \qquad c = 6,01\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 0,647.$$

La formule de ces composés ne peut se comprendre que si les 10/3 d'atomes de terre rare occupent de façon désordonnée des sites équivalents qui pourraient être au nombre de 4 par maille, la formule cristallographique étant en réalité $A_4B_6X_{14}$.

Nous avons cherché à prouver cette hypothèse en réalisant la substitution partielle du lanthane par un élément M de degré d'oxydation inférieur, qui permettrait la saturation des sites A. Des essais ont été entrepris avec les éléments M divalents suivants : calcium, strontium, europium, dont les dimensions ioniques sont comparables à celles des ions trivalents des lanthanides légers L. Pour les compositions $MLAl_3S_7$ et $MLGa_3S_7$, nous avons obtenu une dizaine de combinaisons définies, données dans le tableau. Les mailles contiennent deux masses formulaires.

TABLEAU

Composés définis $MLAl_3S_7$ et $MLGa_3S_7$ *quadratique type melilite*

	a (Å)	c (Å)	$\frac{c}{a}$
$CaLaAl_3S_7$	9,47	6,19	0,653
$CaCeAl_3S_7$	9,43	6,16	0,653
$CaPrAl_3S_7$	9,42	6,15	0,653
$CaNdAl_3S_7$ (*)	9,30	6,08	0,654
$SrLaAl_3S_7$	9,48	6,19	0,653
$CaLaGa_3S_7$	9,50	6,16	0,648
$EuLaGa_3S_7$	9,51	6,17	0,649
$EuCeGa_3S_7$ (*)	9,39	6,08	0,647
$SrLaGa_3S_7$	9,54	6,18	0,648
$SrCeGa_3S_7$ (*)	9,40	6,09	0,648

(*) Les valeurs relativement faibles des paramètres de ces trois phases semblent établir que leur composition ne correspond pas exactement aux formules indiquées, mais se situe dans une région plus riche en terre rare.

Nous n'avons pas pu obtenir de combinaisons analogues avec les lanthanides plus lourds ou en remplaçant le gallium par l'indium. D'autres essais également infructueux ont été tentés, en remplaçant simultanément le gallium par le germanium et le lanthane par le sodium, de façon à réaliser l'équilibre des charges et la saturation des sites.

Tous ces composés sont préparés en recuisant vers 700°C les produits préparés par fusion à 1100 ou à 1200°C des mélanges de composition convenable.

Finalement, cette nouvelle famille de composés présente des conditions de formation relativement strictes : les sites A ne peuvent être occupés que par des éléments relativement électropositifs des groupes II A et III A, dont les rayons sont proches les uns des autres et compris entre 1 et 1,15 Å. Les sites B ne peuvent contenir qu'un élément dont la coordination est habituellement tétraédrique dans ses sulfures.

Tous les composés précédents possèdent des caractères structuraux (groupe spatial, paramètres réticulaires, rapport c/a, contenu de la maille, caractères cristallochimiques des éléments présents) et des diagrammes de diffraction de rayons X très comparables à ceux d'une famille de silicates

naturels quadratiques dont le type est la mélilite. Rappelons que, d'après la structure décrite par Smith [2], le contenu de la maille de la mélilite est $A_2BC_2X_{14}$. Les sites B et C sont aux centres de tétraèdres d'atomes X liés par leurs sommets et constituent un feuillet plan de composition $(BC_2X_7)_n$. Les feuillets, disposés perpendiculairement à l'axe quaternaire, sont séparés par les atomes A. Les sites A sont au centre d'antiprismes à base carrée déformés d'atomes X : ils ont donc pour coordinence 8. Les coordinences de tous ces sites sont compatibles avec les environnements habituels des atomes qui constituent les composés décrits ici lorsque les atomes de terres rares occupent les sites A et les atomes d'aluminium ou de gallium l'ensemble des sites B et C précédents.

Signalons enfin que Ismatov et coll. ont décrit récemment une série de composés oxygénés de type mélilite homologues des composés soufrés. Ce sont :

$CaLGa_3O_7$	avec	L = La [11]
$SrLGa_3O_7$		L = La à Sm [[5], [10]]
$BaLGa_3O_7$		L = La à Gd [[8], [10], [12]]
$CaLAl_3O_7$		L = La à Nd et Y [[6], [7], [9]]
$SrLAl_3O_7$		L = La à Gd et Y [[3], [4], [9]]

Nous avons constaté que la simple calcination à l'air, à 1100°C, du composé $CaLaGa_3S_7$ conduit à l'oxyde correspondant $CaLaGa_3O_7$. Nous avons pu ainsi juger de l'extrême analogie des diagrammes de diffraction de rayons X des oxydes et des sulfures correspondants et conclure à l'identité de leur structure.

Il restait à prouver, malgré la quasi-identité des diagrammes de diffraction de rayons X de $La_{5/3}Ga_3S_7$ et des sulfures saturés $MLGa_3S_7$, que leurs structures cristallines sont effectivement les mêmes. En l'absence de monocristaux des composés saturés, nous avons cherché à préparer des solutions solides entre $La_{5/3}Ga_3S_7$ et $CaLaGa_3S_7$.

Les variations de paramètres ne sont continues qu'au voisinage immédiat du composé $La_{5/3}Ga_3S_7$, tandis qu'une lacune de miscibilité s'étend entre la limite de ce petit domaine et le composé $CaLaGa_3S_7$. Une semblable lacune de miscibilité semble établir que les structures des deux composés extrêmes ne sont pas rigoureusement identiques. Nous l'expliquons en envisageant la présence, dans le composé $CaLaGa_3S_7$, d'un ordre dans la répartition des cations Ca et La, qui occupent les mêmes sites dans la structure de la mélilite. Cet ordre conduirait à l'apparition d'une surstructure que nous n'avons pu déceler jusqu'ici sur les diagrammes de poudre.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

[1] Mlle A. M. Lozac'h, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Faculté des Sciences de Paris, 1971.
[2] J. V. Smith, *Amer. Mineral.*, 38, 1953, p. 643.
[3] A. A. Ismatov, *Zh. strukt. Khim.*, 9, 1968, p. 1099.
[4] N. A. Toropov et A. A. Ismatov, *Uzbek. Khim. Zh.*, 12, 1968, p. 13.

(5) N. A. Toropov, A. A. Ismatov, A. S. Cherkudinov et Ju. A. Lifshic, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Neorg. Mater.*, 5, 1969, p. 808.
(6) N. A. Toropov et A. A. Ismatov, *Ibid.*, 5, 1969, p. 1313.
(7) N. A. Toropov et A. A. Ismatov, *Ibid.*, 5, 1969, p. 1439.
(8) A. A. Ismatov, *Ibid.*, 6, 1970, p. 178.
(9) N. A. Toropov et A. A. Ismatov, *Ibid.*, 6, 1970, p. 590.
(10) A. A. Ismatov, V. A. Kolesova et M. M. Pirjutko, *Ibid.*, 6, 1970, p. 1361.
(11) A. A. Ismatov, *Uzbek. Khim. Zh. S. S. S. R. Neorg. Khim.*, 14, 1970, p. 17.
(12) A. A. Ismatov, *Zh. neorg. Khim. S. S. S. R.*, 15, 1970, p. 3371.

Laboratoire de Chimie minérale,
E. R. A. n° 26,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
Université René Descartes,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de la raguinite et de son homologue sélénié :* $TlFeS_2$ *et* $TlFeSe_2$. Note (*) de MM. **Roland Wandji** et **Jacques Kamsu Kom**, présentée par M. Georges Chaudron.

La raguinite $TlFeS_2$, nouvelle espèce minérale naturelle, et son homologue sélénié : $TlFeSe_2$, ont été obtenus à l'état monocristallin par réaction chimique de transport avec l'iode. Ils cristallisent dans le système monoclinique :

$TlFeS_2$: $a = 6,68$ Å; $b = 5,28$ Å; $c = 5,68$ Å; $\beta = 115°$;

$TlFeSe_2$: $a = 6,83$ Å; $b = 5,48$ Å; $c = 5,99$ Å; $\beta = 113°$

et de groupe d'espace $P\,2_1/m$ (n° 11).

Ce travail entre dans le cadre général de notre contribution à l'étude des chalcogénures ternaires de formule générale ABX_2, où A est un métal monovalent, B un élément trivalent et X un chalcogène.

Ainsi que l'illustrent entre autres la série des chalcopyrites de Hahn [1] et nos travaux [2], ces chalcogénures ternaires s'obtiennent aisément avec les éléments terreux sous leur forme trivalente, les éléments IB (Cu, Ag, Au) et Tl^I, en combinaison avec les chalcogènes.

A cette série s'ajoutent les homologues de la chalcopyrite vraie, les dérivés du chrome III ainsi que ceux des azotides sous la forme trivalente [[2], [3], [4]].

Pour tenter de compléter cette famille, nous synthétisons et étudions une série de composés dont l'un se trouve être la *raguinite* ($TlFeS_2$) isolée récemment par Y. Laurent et coll. [5].

Ces auteurs ont rencontré beaucoup de difficultés pour isoler la raguinite de la pyrite, ces deux composés étant intimement associés dans le minerai. En outre, la synthèse tentée par voie humide a abouti de nouveau à « un mélange de raguinite et de pyrite ». Ces difficultés d'obtention du corps pur en quantité suffisante ont contraint Y. Laurent et coll. à limiter l'étude structurale à la détermination du paramètre suivant l'allongement du faisceau des fibres, et à publier un diagramme de poudre où subsistent « quelques raies très faibles attribuables aux raies fortes de la pyrite ».

Ainsi notre travail garde tout son intérêt tant du point de vue synthèse que du point de vue étude cristallographique.

Nous avons synthétisé $TlFeS_2$ et son homologue sélénié, $TlFeSe_2$; le composé telluré est encore à l'étude.

La présente Note traitera du procédé de monocristallisation et de l'étude structurale.

A partir des éléments, la synthèse de la raguinite a été effectuée par le procédé classique du tube de silice scellé sous vide et traitement thermique par paliers [3], pour éviter une trop forte tension de vapeur du soufre dans l'enceinte réactionnelle.

Sous vide, un traitement de deux jours à 500°C est nécessaire pour atteindre une homogénéisation complète de poudre de Tl/Fe/S de composition 1/1/2.

Les produits obtenus sont d'aspect grisâtre et terne, constitués de fibres très fragiles enchevêtrées, sans orientation préférentielle, et donnant à l'écrasement une poudre noire onctueuse, mais ne tachant pas le papier.

Le diagramme de poudre du composé ainsi synthétisé est identique à celui de la raguinite naturelle publié par Y. Laurent (5) (tableau).

La minéralisation de cette phase par recuits isothermes, effectuée sous vide, à des températures comprises entre 350 et 500°C, n'a pas fourni de monocristaux. On obtient toujours des fibres très enchevêtrées.

Nous avons alors essayé de réaliser une réaction chimique de transport en présence d'iode; cette méthode de cristallogénèse nous ayant déjà rendu de nombreux services [(6), (7)]. Son principe a déjà été exposé, et nous dirons simplement que l'ampoule contenant le solide et l'agent de transports (I_2 sous une pression telle qu'à la température de la réaction, elle soit de l'ordre de 0,1 atm) est placée dans un gradient de température, la source et le puits respectivement à des températures T_1 et T_2. Les essais de transport réalisés dans le domaine de température 300 à 500°C ont plutôt conduit à une minéralisation du produit dans la zone d'évaporation. Au regard de ces résultats, nous avons alors fixé la température de minéralisation en présence d'iode à 400°C. Dans ces conditions, on observe dans les ampoules, des produits toujours en fibres, mais ayant une organisation plus directionnelle. Ces faisceaux de fibres, très compacts mais fragiles, présentent un clivage facile suivant l'allongement. En dépit de cette orientation préférentielle des fibres de la raguinite, les taches de diffraction de rayons X sont toujours filiformes et parfois même arquées. Néanmoins, les clichés de Weissenberg et de Laue laissent apparaître un système monoclinique avec un axe principal suivant l'allongement des fibres.

Devant cette difficulté, nous avons envisagé la préparation du dérivé sélénié de la raguinite. Le sélénium ayant un caractère métallique plus prononcé, devrait former un composé cristallisant mieux et permettrait ainsi une étude structurale plus précise (dans la mesure où l'isotypie est respectée).

Suivant le mode opératoire décrit ci-dessus, nous avons synthétisé $TlFeSe_2$ et ce composé a donné un diagramme de poudre en tout point identique à celui de la raguinite.

Par minéralisation en présence d'iode à 500°C, nous avons obtenu des fibres très compactes, moins fragiles et d'aspect gris métallique, donnant une poudre noire à l'écrasement. $TlFeSe_2$ présente également un clivage facile suivant l'allongement des fibres.

Les taches de diffraction de rayons X de ce composé sont assez ponctuelles, ce qui nous a permis d'enregistrer sur chambres de Weissenberg

et de précession les strates $(h\ n\ l)$ et $(h\ k\ o)$ (avec $n = 0, 1, 2$). Les deux phases cristallisent dans le système monoclinique avec les paramètres

$TlFeS_2$: $a = 6{,}68$ Å; $b = 5{,}28$ Å; $c = 5{,}68$ Å; $\beta = 115°$;
$TlFeSe_2$: $a = 6{,}83$ Å; $b = 5{,}48$ Å; $c = 5{,}99$ Å; $\beta = 113°$.

Les extinctions relevées sont d'ordre $k = 2n + 1$, ce qui conduit au groupe spatial $P\,2_1/m$ (n° 11) des *Tables internationales*, holoèdre du système monoclinique.

TABLEAU

	$TlFeS_2$		$TlFeSe_2$	
$h\ k\ l$	d_{hkl} mes	Intensité	d_{hkl} mes	Intensité
0 0 1	5,15	fff	5,46	–
$\bar{1}$ 0 1	4,66	ffff	5,29	–
1 1 0	4,05	ff	4,15	ff
1 0 1	3,34	F	3,50	mF
$\bar{2}$ 0 1	3,25	f	3,33	m
$\bar{1}$ 0 2 ; 1 1 1	2,88	FF	2,96	FF
$\bar{2}$ 1 1	2,80	f	2,86	Insignifiant
0 0 2 ; 0 2 0	2,64	mF	2,75	m
$\bar{2}$ 0 2	2,56	fff	2,65	f
1 2 0	2,40	ffff	2,50	ffff
$\bar{1}$ 2 1 ; $\bar{2}$ 1 2	2,29	ff	2,40	fff
2 0 1	2,20	ff	2,34	ff
$\bar{3}$ 0 1	2,06	mF	2,265	m
$\bar{2}$ 2 1	2,01	ffff	2,13	m
3 0 0	1,92	ff	2,08	ff
$\bar{3}$ 1 2 ; $\bar{1}$ 0 3	1,87	fff	1,96	ffff
3 1 0 ; $\bar{2}$ 0 3 ; 0 2 2	1,86	fff	1,94	ffff
0 0 3	1,76	ffff	1,83	fffff
2 0 2 ; $\bar{3}$ 0 3 ; 1 3 0 ; $\bar{3}$ 2 1	1,72	mF	1,76	mF
0 3 1 ; 3 0 1	1,70	m	1,74	mF
$\bar{3}$ 1 3 ; $\bar{4}$ 0 2 ; $\bar{3}$ 2 2	1,63	m	1,67	f
3 1 1	1,58	ff	1,64	ff

L'analyse thermique différentielle montre que les points de fusion de ces composés sont :

$TlFeS_2$: 659°C et $TlFeSe_2$: 599°C.

Nous donnons dans le tableau ci-dessus les diagrammes de poudre ($K_\alpha Cu$) indexés de $TlFeS_2$ et $TlFeSe_2$.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) HAHN et coll., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 271, 1952, p. 153.
(2) KAMSU KOM et FLAHAUT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3919.
(3) KAMSU KOM, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1312.
(4) GELLER et WERNICK, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 46.
(5) YVETTE LAURENT, P. PICOT et R. PIERROT, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 92, 1969, p. 38-48.
(6) R. WANDJI, Y. DUSAUSOY, J. PROTAS et B. ROQUES, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1587.
(7) R. WANDJI, *Thèse Sc.*, Nancy, 1970.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
Yaoundé,
République Unie du Cameroun.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une série de polytypes de fluoroséléniures d'yttrium.* Note (*) de M. CHRISTIAN DAGRON, présentée par M. Georges Chaudron.

Une nouvelle série de polytypes YSeF a été préparée. Le monotype de base est orthorhombique, de groupe spatial P *nam*, avec $a = 9{,}91$ Å, $b = 6{,}31$ Å, $c = 4{,}080$ Å. Ont été identifiés des polytypes orthorhombiques d'ordre 1, 3 et 7 et monocliniques d'ordre 2, 3, 4, 5 et 6. Leurs conditions de préparation sont précisées ainsi que les dimensions de leurs mailles.

En poursuivant l'étude des composés de formule générale LSeF (L = yttrium ou lanthanide), nous nous sommes intéressé plus particulièrement à un nouveau composé YSeF, qui présente un phénomène de polytypisme très caractéristique.

La forme cristalline la plus fréquemment réalisée s'obtient à partir d'un mélange de YF_3 et Y_2Se_3 en proportions stœchiométriques, comprimé sous forme de bloc cylindrique que l'on dispose dans un tube fermé de carbone vitreux. Ce tube est introduit dans une ampoule de silice dont les parois sont recouvertes intérieurement de carbone miroitant que l'on scelle sous une pression d'argon sec de 1/3 de bar environ. Après un chauffage de 2 semaines à 800°C, on obtient une masse cristalline beige d'aspect homogène. L'étude d'un monocristal par diffraction de rayons X, suivant la méthode de Weissenberg, met en évidence un réseau orthorhombique, de groupe spatial P *nam*, et de paramètres :

$$a_1 = 9{,}91 \text{ Å}, \qquad b_1 = 6{,}31 \text{ Å}, \qquad c_1 = 4{,}08 \text{ Å}.$$

Avec 4 masses formulaires par maille, la masse volumique calculée est égale à la valeur expérimentale ($4{,}86\ g.cm^{-3}$). Toutes les réflexions des diffractogrammes de poudre de la préparation s'interprètent à l'aide de ce réseau, et leurs intensités correspondent à celles des réflexions des diagrammes de monocristal. La préparation obtenue dans ces conditions correspond donc à une phase pure.

En effectuant les préparations à des températures différentes, on voit apparaître sur les diffractogrammes de poudre de nombreuses réflexions correspondant à des mélanges de phases. Par l'étude systématique de monocristaux, nous avons identifié les systèmes cristallins de ces phases, et montré qu'ils se déduisent les uns des autres par des relations de polytypisme. Deux séries de réseaux sont observées, les uns orthorhombiques O, les autres monocliniques M. Ils possèdent tous les mêmes paramètres a et c que ceux du réseau orthorhombique identifié précédemment.

Les paramètres b des réseaux orthorhombiques sont des multiples entiers du paramètre b_1 précédent : $b = n\ b_1$. Cette relation est caractéristique du polytypisme; n est l'ordre du polytype et le réseau orthorhombique

de paramètres a_1, b_1, c_1 est le monotype de la série orthorhombique. Nous n'avons pu obtenir jusqu'ici que des valeurs de n égales à 1, 3 et 7.

Les paramètres b des réseaux monocliniques vérifient la relation $b \sin \gamma = n\, b_1$, dans laquelle n est un entier égal à 2, 3, 4 ou 5. Il en résulte que la hauteur de la maille monoclinique est un multiple entier de la hauteur du monotype orthorhombique, et que nous avons ici une nouvelle série de polytypes — premier exemple connu de polytypes monocliniques. Il ne nous a pas été possible jusqu'ici d'isoler un monotype monoclinique correspondant à $n = 1$.

Tous les polytypes, orthorhombiques ou monocliniques, contiennent $4\,n$ masses formulaires, et il s'ensuit que le volume moléculaire est sensiblement le même pour toutes ces phases, et qu'il en est de même pour leur masse volumique.

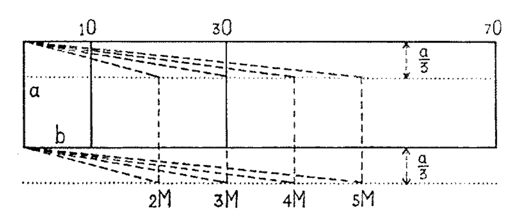


Fig. 1. — Juxtaposition des différentes mailles orthorhombiques (O) et monocliniques (M).

Les réseaux monocliniques vérifient une relation supplémentaire, $b \cos \gamma = a_1/3$, soit encore $\operatorname{tg} \gamma = 3\,n\,(b_1/a_1)$, illustrée par la figure 1. Cette relation fait pressentir que la construction des mailles monocliniques fait intervenir 2 unités structurales différentes, l'une orthorhombique et l'autre monoclinique. Les études cristallographiques actuellement entreprises permettront prochainement de décrire la structure et le mécanisme de formation de ces polytypes, et de décider s'il s'agit d'une unique série de polytypes orthorhombiques et monocliniques admettant pour base le même monotype orthorhombique, ou de deux séries distinctes mais parallèles ayant pour bases deux monotypes différents, l'un orthorhombique et l'autre monoclinique.

Nous désignerons les polytypes par les initiales O et M de leurs réseaux, précédées d'un nombre indiquant leur ordre.

Pour préparer ces différents composés, nous opérons en deux temps.

1. Combinaison de Y_2Se_3 et YF_3 a 1 300°C. — Nous procédons comme pour $LaSeF_\alpha$ hexagonal [1] : le mélange comprimé est porté pendant 20 mn à 1300°C en opérant en atmosphère d'azote sous une pression de 1 bar dans un tube de silice dont les parois de 1/5 à 1/8 de millimètre d'épaisseur sont recouvertes d'un film de carbone miroitant. Ce tube est ensuite plongé instantanément dans un vif courant de mercure refroidi aux environs de — 30°C. Dans ces conditions, il se produit une surfusion

qui se prolonge jusqu'à une température inférieure à 500°C, puisqu'il apparaît un polytype qui, nous l'avons vérifié par ailleurs par des recuits prolongés, n'est pas stable au-dessus de cette température.

2. Obtention des différents polytypes par des recuits prolongés. — Les conditions opératoires sont les mêmes que celles précisées au début pour la préparation de 1 O, en prenant la précaution de réguler la température à ± 2°C.

Le polytype 3 O est le produit de basse température, stable au-dessous de 500°C, celui qui prend naissance au cours de la trempe décrite ci-dessus. On observe sur les diffractogrammes de poudre que ce composé contient souvent de petites quantités de 1 O. Cependant, certaines de nos prépara-

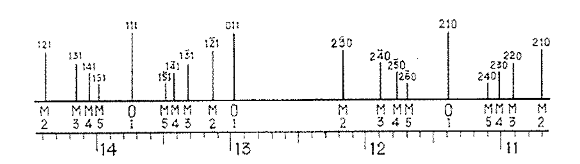


Fig. 2. — Exemple de disposition des raies sur les diffractogrammes de poudres des différents polytypes pour les valeurs de θ comprises entre 10°,6 et 14°,4.

tions en étaient exemptes, ce qui nous a permis de mesurer la densité. Mais les conditions particulières d'obtention à partir d'une masse en surfusion conduisent à une cristallisation confuse d'où il ne nous a pas été possible d'isoler de monocristal. L'étude cristallographique a cependant pu être réalisée en utilisant un monocristal de ErSeF préparé à 1020°C, le polytype 3 O étant stable à haute température dans le cas de l'erbium.

Par recuit à des températures supérieures à 500°C, ce polytype donne naissance à 1 O et aux autres polytypes.

Le *monotype* 1 O et le *polytype* 7 O ont été obtenus purs par des recuits respectifs de deux semaines à 800 et 1030°C.

Les *polytypes* 5 M, 4 M, 3 M *et* 2 M cristallisent dans les mêmes conditions respectivement à 1050, 1080, 1105 et 1115°C.

Le *polytype* 6 M n'a été obtenu qu'en mélange avec 5 M au cours de certaines préparations.

L'ordre d'apparition dans l'échelle des températures est donc le suivant : 3 O, 1 O, 7 O, 6 M, 5 M, 4 M, 3 M et 2 M, mais pour 7 O et la série monoclinique, il ne nous a pas été possible de fixer pour chaque polytype un domaine de stabilité bien précis.

Tous ces produits ont une couleur qui varie du beige au brun-jaune et ont été isolés sous forme de monocristaux.

Pour chaque polytype, nous avons construit le réseau réciproque à partir des diagrammes de Weissenberg et identifié les raies sur les diffractogrammes de poudre. Ceux-ci se trouvent relativement simplifiés par le fait que seules se manifestent avec suffisamment d'intensité les raies dont les indices sont en rapport avec ceux de la structure de base. Chaque polytype est facile à identifier sur ces diffractogrammes, même dans le cas de mélanges, lorsqu'on connaît la disposition particulière des raies dont nous donnons un exemple sur la figure 2. Finalement, la lecture des valeurs des angles de diffraction et l'affinement par la méthode des moindres carrés nous a conduit au calcul des paramètres des différentes mailles cristallines dont nous avons rassemblé les résultats dans le tableau.

TABLEAU

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ	d (g.cm^{-3}) à 25°C calc.	exp.	Z
1 O........	9,91	6,31	4,080	90°	4,86	4,86	4
3 O........	9,96	18,81	4,111	90°	4,83	4,81	12
3 M........	9,93	19,19	4,100	99°59′	4,84	4,79	12
4 M........	9,93	25,42	4,094	97°30′	4,84	4,80	16
5 M........	9,93	31,73	4,095	96°00′	4,83	4,81	20
pour ErSeF :							
3 O........	9,89	18,71	4,091	90°	6,98	–	12

Toutes les études cristallographiques de ces polytypes, actuellement en cours, sont effectuées par Nguyen Huy Dung.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) C. Dagron, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 352.

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe
associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques de Paris V,
4, avenue de l'Observatoire,
75006 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectre de vibration de l'hydroxylméthyl phosphonate de sodium* $CH_2(OH)PO_3Na_2$. Note (*) de MM. **Gérard Brun** et **Gérard Jourdan**, présentée par M. Georges Champetier.

Les spectres infrarouges des composés $H_2C(OH)PO_3Na_2$ et $H_2C(OD)PO_3Na_2$ ont été réalisés à la température ambiante et à basse température (— 180°C). Une attribution des différentes fréquences d'absorption a été faite; une attention spéciale est apportée à l'influence de la liaison hydrogène forte du groupement hydroxyle.

L'acide hydroxylméthylphosphonique est préparé dans de bonnes conditions selon la méthode décrite par Page [1] et développée par Bannard et coll. [2]. Il résulte de l'action du trichlorure de phosphore PCl_3 sur la formaldéhyde selon le schéma :

$$3\,H-CHO + PCl_3 \rightarrow 3\,HCOH,\ PCl_3$$

suivie d'une hydrolyse avec dégagement d'acide chlorhydrique

$$3\,HCOH,\ PCl_3 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,HCOH + H\,CHOHPO_3H_2 + HCl\uparrow$$

Pour l'obtenir très pur on le recristallise dans une solution d'acétate d'éthyle. Son point de fusion est alors de 89°C; il est très faiblement hygroscopique contrairement aux dires de différents auteurs [(1), (2), (3)], beaucoup moins que l'acide phosphoreux H_3PO_3, par exemple.

Une solution de soude permet de neutraliser trois acidités : une première à pH 5,5, la seconde à pH 7,5, la troisième à pH 9. Celle-ci résulterait d'une mobilité particulière de l'hydrogène du groupement hydroxyle [3] selon

$$H \rightarrow O \rightarrow CH_2 \rightarrow P\overset{O}{\Large\lessgtr}$$

Cependant, nous n'avons pu isoler à l'état solide cristallisé qu'un sel disodique hydraté de formule $HOCH_2PO_3Na_2, 5\,H_2O$. Ce composé perd son eau d'hydratation entre 50 et 100°C. Le sel anhydre est lui-même cristallisé; il est stable jusqu'à 250°C. Au-delà de cette température, il subit une transformation complexe conduisant à du pyrophosphate de sodium. C'est ce sel, hydraté et anhydre que nous avons étudié par spectroscopie de vibration infrarouge. Nous avons réalisé également le spectre Raman de sa solution aqueuse concentrée. Le tableau présente les fréquences

TABLEAU

$H_2COHPO_3Na_2$, $5\ H_2O$ — Infrarouge solide	$H_2COHPO_3Na_2$ Infrarouge solide	$H_2CODPO_3Na_2$	$H_2COHPO_3Na_2$ Raman solution	Attributions
3 400				
3 200				$\nu_{OH(H_2O)}$
3 100				
	3 050	2 220		
	2 810	2 020		$\nu_{OH(-COH)}$
	2 920	?	2 940 D	$\nu_a\ CH_2$
	2 860		2 900 P	$\nu_s\ CH_2$
	2 720-2 680		2 848 P	$2\ \delta\ CH_2$
1 700				$\delta_{OH}\ (H_2O)$
1 650				
	1 455 }		1 435 P	δ_{CH_2}
	1 435 }	?		
1 300	1 266	1 322	1 225 } ?	γ_{CH_2}
			1 200 }	
	1 204	1 205		t_{CH_2}
1 100 ép	1 110 TF	1 115		
1 075 TF	1 085 f	1 087	1 070 D	$\nu_d\ PO_3$
1 040	1 028	1 038	1 031 P	ν_s C—O (H)
962	973	973	968 P	$\nu_s\ PO_3$
840	895	637		γ_{OH} (—COH)
	905			
	850		855 ?	r_{CH_2}
	756	745	749 P	ν_{CP}
755	750	738		
700 }				
680 }				
660 }				$\gamma_{OH}\ (H_2O)$
595 }				
585 }	568	565	555 D	$\delta_s\ PO_3$
565 }	572			
548 }				
				$\delta_d\ PO_3$
485	500	498	485 P	
470	490	485		
390	413	404	382 P	δ_{OCP}
	400	395		
335	335	335	330 ?	r_{PO_3}
	235	235	?	τ_{PO_3} ?

des maximums d'absorption et leurs attributions aux différents modes de vibration de la molécule. Pour ces attributions nous avons utilisé les résultats obtenus avec des molécules de formule voisine, $CH_3PO_3Na_2$ [4] et $NH_2CH_2PO_3H_2$ [5]. Si on conserve un plan de symétrie pour la molécule

(plan défini par les atomes HOCPO) la représentation des modes de vibration s'écrit $\Gamma = 13\ A' + 8\ A''$. Tous les modes sont observés; toutefois l'attribution de la τ_{PO_3} à la fréquence 235 cm⁻¹ n'est pas assurée. Les indications ν_d ou $\delta_{d\,PO_3}$ sont en référence à une symétrie C_{3v} de ce groupement moléculaire; une symétrie inférieure entraîne ici leur éclatement systématique sans qu'on puisse discerner quelle nouvelle fréquence est A' ou A''. L'éclatement en infrarouge des modes symétriques ($\delta_{s\,PO_3}$ ou ν_{CP}, par exemple) semble dû à un effet de cristal; il est, de ce fait, beaucoup moins important que le précédent. Par analogie avec l'aminométhylphosphonate [5] nous situons les modes de vibration δ_{CH_2}, γ_{CH_2} et t_{CH_2} respectivement vers 1440, 1266 et 1204 cm^{-1}. Nous localisons le mode r_{CH_2} à 850 cm^{-1} aussi bien dans l'étude Raman de la solution concentrée que dans celle par infrarouge du solide. Là, il est sûrement exalté par la présence proche de γ_{OH} (895-905 cm^{-1}), car il disparaît sur le spectre du composé deutérié quand γ_{OD} est à 637 cm^{-1}. En ce qui concerne les vibrations de déformation $\delta_s\,(PO_3)$ et $\delta_d\,(PO_3)$ leurs attributions ont été permutées par rapport à celles de Nyquist [4] en accord avec Destrade [5]. En effet, c'est la vibration dont la fréquence est la plus basse qui se dédouble par abaissement de symétrie.

Les différences qui apparaissent entre les spectres infrarouges du sel hydraté et anhydre résultent de la présence de liaisons hydrogène plus fortes dans le second cas. On le remarque dans la position des bandes de vibration OH (ν_{OH} à 3 050 cm^{-1}, γ_{OH} à 900 cm^{-1}) mais aussi dans le reste du spectre : on observe une léger affaiblissement des liaisons P—O ($\nu_d\,PO_3$ 1110 $cm^{-1} \rightarrow$ 1075 cm^{-1}; $\nu_s\,PO_3$ 973 $\rightarrow$ 962 cm^{-1}) et un renforcement concurrent de la liaison C—O (ν_s CO 1028 $\rightarrow$ 1040 cm^{-1}).

Ceci est à rapprocher des résultats voisins de C. Miller [6] et Matrassov, Kabachnick [7] dans leur étude spectroscopique des phosphonates $R_1R_2PO_2\,(O)\,C\,(OH)\,R_3R_4$ et phosphines oxydes $R_1R_2P\,(O)\,C\,(OH)\,R_3R_4$.

Ces auteurs discutent de l'existence de liaisons hydrogène intra ou intermoléculaires, ce que nous ne pouvons pas faire ici en l'absence d'une étude radiocristallographique.

La deutériation entraîne le déplacement attendu des ν_{OD} et γ_{OD} ($\nu_{OH}/\nu_{OD} = 1{,}37$; $\gamma_{OH}/\gamma_{OD} = 1{,}41$), mais aussi un certain nombre de glissements secondaires résultant de couplages. Il s'agit surtout des vibrations

$$\nu_{CO}\ (1037 \rightarrow 1028\ cm^{-1});\qquad \nu_{PC}\ (756\text{-}750 \rightarrow 745\text{-}738\ cm^{-1});$$

$$\delta_{OCP}\ (413\text{-}400 \rightarrow 404\text{-}385\ cm^{-1})$$

de même symétrie que γ_{OH}. On a ainsi la preuve qu'une liaison hydrogène plus ou moins forte par l'intermédiaire du groupement hydroxyl-C (OH) peut se répercuter sur l'ensemble des mouvements de la molécule.

Cette étude se poursuit à l'aide d'autres exemples dans la série des sels du même acide hydroxylméthylphosphonique; une étude de champ de force en coordonnées normales a été entreprise.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) H. J. PAGE, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 428.
(2) R. A. B. BANNARD, J. R. GILPIN et G. R. VASASOUR, *Can. J. Chem.*, 31, 1953, p. 976.
(3) B. E. IVANOV et T. J. KARPOVA, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 7, 1964, p. 1230.
(4) R. A. NYQUIST, *J. Mol. Struct.*, 2, 1968, p. 123.
(5) C. DESTRADE, *Thèse de* 3e *cycle*, Bordeaux, 1969,
(6) C. MILLER, R. MILLER et W. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1562.
(7) E. J. MATRASSOV et M. J. KABACHNIK, *Spectr. Acta*, 38 A, 1972, p. 313.

Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. 314,
Chimie des Matériaux,
Université
des Sciences et Techniques
du Languedoc,
Place Eugène-Bataillon,
34000 *Montpellier,*
Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique de molybdates et de chromates doubles de magnésium et d'alcalin.* Note (*) de Mlle **Mireille Audibert**, MM. **Serge Peytavin**, **Louis Cot** et **Christian Avinens**, présentée par M. Georges Champetier.

Les caractéristiques cristallographiques de deux familles de sels doubles sont présentées : d'une part, les dihydrates $M^I_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O où M^I = NH_4 et Rb; d'autre part, les tétrahydrates $Cs_2Mg(MoO_4)_2$, 4 H_2O, $M^I_2Mg(CrO_4)_2$, 4 H_2O avec M^I = Rb, Cs. L'évolution thermique de ces sels est précisée.

Les molybdates doubles $M^I_2Mg(MoO_4)_2$, $x H_2O$ où M^I = NH_4, Rb et Cs sont à solubilité congruente. Par suite, leur préparation est aisée : le molybdate alcalin et celui de magnésium sont dissous en proportions équimoléculaires dans un minimum d'eau. La solution concentrée, à 50°C, avec agitation, dépose le sel double dihydraté si M^I = NH_4 ou Rb, tétrahydraté si M^I = Cs.

Les chromates doubles tétrahydratés $M^I_2Mg(CrO_4)_2$, 4 H_2O où M^I = Rb et Cs sont obtenus par chauffage isotherme des hexahydrates correspondants; $Rb_2Mg(CrO_4)_2$, 6 H_2O, maintenu à 40°C, jusqu'à poids constant, perd exactement deux molécules d'eau. C'est seulement vers 80°C que la déshydratation de $Cs_2Mg(CrO_4)_2$, 6 H_2O se produit pour conduire au tétrahydrate. Les chromates doubles hexahydratés ont été préparés comme il a été décrit par Guillem [1]. $Rb_2Mg(CrO_4)_2$, 4 H_2O est thermiquement stable jusque vers 50°C et le chromate double de césium tétrahydraté jusqu'à 115°C; tous deux conduisent au sel anhydre $M^I_2Mg(CrO_4)_2$.

Par évaporation lente de solutions aqueuses, à la température ambiante, des monocristaux de $(NH_4)_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O et de $Cs_2Mg(MoO_4)_2$, 4 H_2O se forment. Leur étude au rétigraphe de Rimsky révèle dans les

Tableau I

Constantes cristallographiques de $M^I_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O, M^I = NH_4, Rb *de* $Cs_2Mg(MoO_4)_2$, 4 H_2O *et de* $M^I_2Mg(CrO_4)_2$, 4 H_2O, M^I = Rb, Cs

	$M^I_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O		$M^I_2Mg(MoO_4)_2$, 4 H_2O	$M^I_2Mg(CrO_4)_2$, 4 H_2O	
M^I	NH_4	Rb	Cs	Rb	Cs
$a \pm 0,005$ Å	6,821	6,849	7,387	7,233	7,225
$b \pm 0,005$ Å	14,124	14,263	11,461	10,729	11,273
$c \pm 0,005$ Å	5,879	5,863	9,409	9,163	9,337
$\beta \pm 0,05°$	110,57	111,01	122,28	121,96	122,61
V $\pm$ 0,5 Å^3	530,2	534,4	673,5	603,3	640,6
$\rho_X \pm 0,006$ g/cm^3	2,608	3,424	3,362	2,352	3,288
$\rho_M \pm 0,008$ g/cm^3	2,610	3,420	3,366	–	–

TABLEAU II

Diffractogrammes de $M^I_2Mg(MoO_4)_2, 2H_2O$, $M^I = NH_4$ et Rb

M^I.....	NH_4			Rb		
h k l	d_c	d_0	I	d_c	d_0	I
0 2 0.......	7,062	7,059	20	7,132	7,126	10
1 0 0.......	6,386	6,379	25	6,394	6,393	5
1 1 0.......	5,819	5,820	100	5,834	5,831	25
0 1 1.......	5,128	5,130	45	5,110	5,109	30
$\bar{1}$ 1 1.......	4,848	4,846	45	4,864	4,861	45
1 2 0.......	4,736	4,736	10	4,760	4,766	10
0 2 1.......	4,341	4,341	50	–	–	–
$\bar{1}$ 2 1.......	4,167	4,166	70	4,188	4,183	5
1 3 0.......	3,789	3,790	85	3,815	3,814	40
0 3 1.......	3,577	3,577	30	3,589	3,587	60
0 4 0.......	3,531	3,531	45	3,566	3,564	100
1 1 1.......	3,480 }	3,481	40	3,466	3,466	25
$\bar{1}$ 3 1.......	3,478 }			3,501	3,501	40
$\bar{2}$ 1 1.......	3,2255	3,2245	35	3,2417	3,2418	35
1 2 1.......	3,2014	3,2009	85	3,1946	3,1940	95
2 1 0.......	–	–	–	3,1196	3,1205	50
$\bar{2}$ 2 1.......	2,9993	3,0004	60	3,0164	3,0173	65
$\bar{1}$ 0 2.......	2,9289	2,9292	70	2,9236	2,9235	70
$\bar{1}$ 4 1.......	2,9143 }	2,9116	10	–	–	–
2 2 0.......	2,9095 }			–	–	–
1 3 1.......	–	–	–	2,8564	2,8588	10
$\bar{2}$ 3 1.......	–	–	–	2,7269	2,7271	5
0 0 2.......	2,7521	2,7525	10	–	–	–
$\bar{1}$ 2 2.......	2,7055 }	2,7016	20	2,7051	2,7056	5
0 1 2.......	2,7013 }			2,6878	2,6882	5
2 3 0.......	2,6426	2,6427	10	2,6529	2,6514	30
0 5 1.......	2,5131	2,5149	15	2,5297	2,5306	5
$\bar{1}$ 5 1.......	2,4779	2,4785	15	2,4981	2,4993	15
$\bar{2}$ 4 1.......	2,4160	2,4180	5	–	–	–
2 1 1.......	2,3831	2,3852	5	–	–	–
2 4 0.......	2,3683	2,3700	35	2,3803	2,3798	20
$\bar{1}$ 4 2.......	–	–	–	2,2608	2,2602	60
1 0 2.......	2,2557	2,2564	60	–	–	–
1 5 1.......	–	–	–	2,2293	2,2296	10
1 1 2.......	2,2275	2,2275	5	–	–	–

deux cas un réseau monoclinique P $2_1/c$ et permet la détermination des paramètres de leurs mailles. Ces derniers ont été affinés en utilisant les données des diffractogrammes de poudre. Les masses volumiques, mesurées à 20,0°C, par pycnométrie dans le benzène imposent deux motifs par maille.

L'analogie des diagrammes de poudre de $(NH_4)_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O et de $Rb_2Mg(MoO_4)_2$, 2 H_2O d'une part, de $Cs_2Mg(MoO_4)_2$, 4 H_2O et

TABLEAU III

Diffractogrammes de $Cs_2Mg(MoO_4)_2$, $4H_2O$ *et de* $M^I_2Mg(CrO_4)_2$, $4H_2O$, M^I = Rb, Cs

	$Cs_2Mg(MoO_4)_2$, $4H_2O$			$Rb_2Mg(CrO_4)_2$, $4H_2O$			$Cs_2Mg(CrO_4)_2$, $4H_2O$		
h k l	d_c	d_0	I	d_c	d_0	I	d_c	d_0	I
0 1 1.....	6,535	6,543	5	–	–	–	6,450	6,448	5
1 0 0.....	6,245	6,249	25	6,137	6,137	35	6,086	6,086	20
1 1 0.....	5,484	5,486	70	5,327	5,329	60	5,355	5,355	80
0 2 1.....	4,649	4,647	95	4,415	4,415	60	4,581	4,581	60
$\bar{1}$ 1 2.....	4,325	4,328	20	4,187	4,185	20	4,283	4,283	70
1 2 0.....	4,222	4,220	20	–	–	–	–	–	–
0 0 2.....	3,977	3,983	5	–	–	–	–	–	–
1 1 1.....	3,765 }	3,761	85	3,677	3,676	50	3,687	3,687	15
0 1 2.....	3,757 }			3,655	3,654	20	3,713	3,712	60
$\bar{1}$ 2 2.....	3,620	3,620	65	3,469	3,469	100	3,578	3,578	90
2 0 2.....	3,541	3,541	20	–	–	–	3,480	3,479	60
$\bar{2}$ 1 1.....	3,472	3,474	60	3,389	3,388	70	3,390 }	3,391	100
0 3 1.....	3,444	3,445	40	3,249	3,248	25	3,391 }		
$\bar{2}$ 1 2.....	3,383	3,381	25	3,291	3,292	50	3,325	3,324	75
1 2 1.....	3,272 }	3,273	100	3,1616	3,1595	75	3,208	3,207	90
0 2 2.....	3,267 }			3,1476	3,1496	75	3,225	3,224	80
1 3 0.....	–	–	–	3,0899	3,0888	25	–	–	–
2 0 0.....	3,1227	3,1237	15	3,0683	3,0701	25	3,0430	3,0434	40
$\bar{1}$ 1 3.....	3,0012	3,0014	20	2,9163	2,9163	30	2,9773	2,9760	40
$\bar{1}$ 3 2.....	–	–	–	–	–	–	2,9179	2,9171	10
$\bar{2}$ 1 3.....	2,8469	2,8455	5	–	–	–	–	–	–
1 3 1.....	2,7581	2,7592	90	2,6400	2,6390	20	2,7066 }	2,7040	30
1 0 2.....	–	–	–	2,7005	2,6992	20	2,7047 }		
2 2 0.....	2,7421	2,7419	70	2,6634	2,6610	60	2,6777	2,6773	50
$\bar{1}$ 2 3.....	2,7336	2,7345	50	–	–	–	–	–	–
1 1 2.....	2,6777	2,6757	35	2,6188	2,6165	15	2,6300	2,6285	20
$\bar{1}$ 4 1.....	2,6562	2,6557	95	2,5008	2,5006	80	2,6122	2,6113	100
$\bar{2}$ 3 1.....	–	–	–	2,5273 }	2,5265	15	2,5825 }	2,5836	15
$\bar{2}$ 2 3.....	2,6151	2,6151	10	2,5259 }			2,5832 }		
$\bar{2}$ 3 2.....	–	–	–	–	–	–	2,5532 }	2,5530	5
0 1 3.....	–	–	–	–	–	–	2,5535 }		
1 2 2.....	2,4821	2,4819	10	–	–	–	2,4385	2,4382	5
$\bar{3}$ 0 2.....	–	–	–	2,4110	2,4099	10	2,4074 }	2,4061	5
$\bar{1}$ 4 2.....	–	–	–	2,3103	2,3103	15	2,4075 }		
2 1 1.....	2,4327	2,4325	10	–	–	–	2,3765	2,3767	10

de $M^I_2Mg(CrO_4)_2$, $4H_2O$ avec M^I = Rb, Cs d'autre part, a permis la détermination précise des constantes cristallographiques du molybdate double de rubidium et de magnésium, ainsi que des chromates doubles tétrahydratés. Le tableau I indique les paramètres affinés de ces phases et les masses volumiques calculées ρ_c et mesurées ρ_M. Le tableau II corres-

pond aux diffractogrammes des dihydrates, le tableau III à ceux des tétrahydrates.

L'étude thermogravimétrique, complétée par diffractométrie X, des molybdates et tungstates $M^I_2Mg(XO_4)_2$, $2 H_2O$, où M^I = Na, K, pour lesquels nous avons présenté ailleurs les préparations et les données cristallographiques ([2]), ainsi que celle des molybdates $M^I_2Mg(MoO_4)_2$, $x H_2O$ avec $M^I = NH_4$, Rb, Cs a permis d'avancer les conclusions suivantes :

Pour une vitesse de chauffe de 10°C/h, avec une masse d'échantillon correspondant à celle de la millimole, la deshydratation s'effectue en une seule étape qui débute vers 210°C pour les sels de sodium, 220°C pour ceux de potassium, 150°C pour les molybdates d'ammonium et de rubidium et 105°C pour celui de césium. La déshydratation conduit au sel double anhydre $M^I_2Mg(XO_4)_2$ sauf si M^I est l'ammonium; dans ce dernier cas, déshydratation et perte d'ammoniac sont simultanées.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

([1]) Guillem, Avinens et Maurin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1116.
([2]) Audibert, Cot et Avinens, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1085.

Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Laboratoire de Chimie minérale C,
E. R. A. 314,
Chimie des Matériaux,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex,*
Hérault.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des séléniohydroxohalogénoboranes.* Note (*)
de MM. **Roger Hillel** et **Jean Bouix**, présentée par M. Henri Moureu.

Les halogénures de bore autres que le fluorure donnent avec le séléniure d'hydrogène une réaction analogue à celle déjà décrite pour le sulfure (1). Il y a formation simultanée de l'halogénure d'hydrogène et de dérivés de substitution nouveaux, les séléniohydroxohalogénoboranes, de formule générale $BX_{3-n}(SeH)_n$.

Ces produits sont moins stables que leurs homologues sulfurés et se décomposent en donnant des séléniohalogénures de bore $(BSeX)_n$ insolubles dans les solvants organiques usuels.

Nous avons montré récemment [(1), (2)] que la synthèse des composés cycliques $(BSSH)_3$ et $(BSX)_3$ par action du sulfure d'hydrogène sur les halogénures de bore, passait par l'intermédiaire des sulfohydroxohalogénoboranes $BX_{3-n}(SH)_n$, ces derniers se décomposant ensuite avec formation des cycles précédents.

Dans le présent travail, nous avons repris l'étude de la réaction entre le séléniure d'hydrogène et les halogénures de bore autres que le fluorure, réaction que certains auteurs ont utilisée pour préparer les séléniohalogénures de bore en opérant à reflux dans le sulfure de carbone [(3), (4), (5)].

1. Cas du chlorure de bore. — Quelle que soit la composition, le spectre de masse des mélanges de BCl_3 et de H_2Se montre la formation simultanée de HCl et de BCl_2SeH (tableau I). Les anomalies constatées dans l'intensité de certains pics s'expliquent par la formation d'ions BCl_2Se^+ à partir des ions moléculaires BCl_2SeH^+.

Les spectres d'absorption infrarouges de ces mélanges (publication en cours) confirment l'existence de l'équilibre

$$BCl_3 + H_2Se \rightleftharpoons BCl_2SeH + HCl.$$

Il est impossible d'isoler ce dérivé par distillation car il se décompose alors selon l'équation

$$n\,BCl_2SeH \rightarrow (BSeCl)_n + n\,HCl.$$

Le composé solide $(BSeCl)_n$ a été identifié par ses spectres d'absorption infrarouge et de diffraction X.

Le spectre infrarouge de BCl_2SeH obtenu en phase vapeur se retrouve en opérant en solution dans le sulfure de carbone, la décomposition précédente se produisant à la pression atmosphérique d'autant plus facilement que le rapport molaire H_2Se/BCl_3 est plus élevé. Ces solutions sont, par contre, stabilisées si on les maintient en tube scellé, ce qui nous a permis de déterminer leur spectre de RMN de ^{11}B pour des rapports molaires compris entre 0,1 et 10 (tableau II).

2. Cas du bromure de bore. — En utilisant les mêmes méthodes d'identification que ci-dessus, nous avons montré que, selon la valeur du

TABLEAU I

Spectre de masse du dichloroséléniohydroxoborane
(Énergie du faisceau : 35 eV)

m/e	Intensité % calculée	Intensité % observée
157	1,1	2,1
158	5,6	7,0
159	7,5	7,8
160	16,3	14,8
161	4,5	10
162	30,1	29,5
163	4,5	6,3
164	20,5	16,2
165	1,4	2,1
166	5,5	4,2
168	0,5	–

rapport H_2Se/BBr_3, il pouvait se former les deux dérivés de substitution BBr_2SeH et $BBr(SeH)_2$.

Les mélanges obtenus, soit en phase vapeur, soit en solution dans le sulfure de carbone sont nettement moins stables qu'avec le chlorure de bore et laissent facilement déposer le séléniobromure de bore $(BSeBr)_n$. Cependant, en opérant en tube scellé, nous avons déterminé la position des pics de RMN de ^{11}B des deux dérivés de substitution (tableau II).

3. CAS DE L'IODURE DE BORE. — Du fait de la faible volatilité de ce composé, nous n'avons pu opérer qu'en solution dans le sulfure de carbone, donc sans utiliser la spectrométrie de masse. De plus, les solutions obtenues sont très instables et, même en tube scellé, elles laissent déposer le solide $(BSeI)_n$, surtout si elles sont riches en séléniure d'hydrogène. Cependant, en opérant en présence d'un excès d'iodure de bore, nous avons pu déterminer la position des pics de RMN de ^{11}B des composés BI_2SeH et $BI(SeH)_2$ (tableau II).

TABLEAU II

Spectres de RMN du bore 11
(Étalon externe : Et_2O, BF_3; température : 33°C; valeur en parties par million)

X	BX_3	BX_2SH	BX_2SeH	$BX(SH)_2$	$BX(SeH)_2$	$B(SH)_3$	$B(SeH)_3$
Cl...	—47,3	—55	—56,7	–	–	–	–
Br...	—40	—49,8	—50,5	—56,2	—58,5	–	–
I....	+ 6	—23,2	—23	—50	—47	—63,6	–

CONCLUSIONS. — Les mécanismes proposés relativement à l'action du sulfure d'hydrogène sur les halogénures de bore autres que le fluorure sont donc à peu de choses près valables pour le séléniure, avec forma-

tion intermédiaire des séléniohydroxohalogénoboranes $BX_{3-n}(SeH)_n$, puis décomposition en séléniohalogénures de bore $(BSeX)_n$ selon les réactions

$$BX_3 + n\,H_2Se \rightleftharpoons BX_{3-n}(SeH)_n + n\,HX$$

avec

$$n = 1 \quad \text{pour } X = Cl \qquad \text{et} \qquad n = 1 \text{ ou } 2 \quad \text{pour } X = Br \text{ ou } I$$

puis

$$n\,BX_2SeH \rightarrow (BSeX)_n + n\,HX$$

ou

$$n\,BX(SeH)_2 \rightleftharpoons (BSeX)_n + n\,H_2Se.$$

On remarquera sur le tableau II que le déplacement chimique provoqué par la substitution d'un ou plusieurs atomes d'halogène d'un halogénure de bore par un ou plusieurs groupements SeH est très proche de celui observé avec un roupement SH (¹).

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(¹) J. Bouix et R. Hillel, *J. Can. Chem.* (sous presse).

(²) J. Bouix, R. Hillel, M. Th. Forel et J. P. Laurent, Communication orale à l'Assemblée générale de la Société chimique de France, Lille, mai 1972.

(³) S. Gurrieri, *Boll. Sedute Acad. Gioenia di Scienza Naturali in Catania*, 72, 1960, p. 667.

(⁴) J. Cueilleron et R. Hillel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3635.

(⁵) R. Hillel, *Thèse*, Lyon, nº 19, 1971.

Laboratoire
de Physicochimie minérale I,
associé au C. N. R. S.,
Université Claude Bernard,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du pyroniobate de calcium* $Ca_2Nb_2O_7$. Note (*) de MM. **Alain Carpy**, **Pierre Amestoy** et **Jean Galy**, transmise par M. Henri Moureu.

$Ca_2Nb_2O_7$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres $a = 3,85$ Å, $b = 26,45$ Å, $c = 5,50$ Å. Le groupe spatial est $C\,mc\,2_1$. La structure est caractérisée par l'existence de feuillets crénelés dérivant de la structure perovskite et parallèles au plan $x\,O\,y$. Ceux-ci sont reliés entre eux par la moitié des atomes de calcium.

Plusieurs auteurs ont signalé l'existence de la phase $Ca_2Nb_2O_7$ [(1) à (4)], en lui attribuant cependant des données structurales différentes.

Nous avons préparé la phase $Ca_2Nb_2O_7$ par synthèse directe à 1200°C à partir d'un mélange préalablement pastillé de $CaCO_3$ et Nb_2O_5. Le spectre de poudre obtenu à l'aide d'une chambre Guinier-Hägg s'indexe dans le système orthorhombique en accord avec les résultats de Brixner et Babcock (2).

Une étude par ATD jusqu'au point de fusion ($T_F = 1550 \pm 20$°C) n'a pas permis de mettre en évidence de transformations susceptibles de correspondre aux variétés monoclinique et cubique annoncées antérieurement [(1), (3)].

Obtention de monocristaux. — Des monocristaux ont été préparés selon deux techniques :

— fusion à 1550°C, suivie d'un refroidissement lent, d'une poudre de composition $Ca_2Nb_2O_7$;

— méthode de flux à partir de $CaCl_2$ et Nb_2O_5, à 1000°C sous courant d'oxygène pendant 48 h.

Données radiocristallographiques. — Les diagrammes de Bragg et de Weissenberg obtenus à partir de plusieurs de ces cristaux montraient l'existence d'un fort sous-réseau orthorombique et de strates intermédiaires de faible intensité qui conduisaient à un doublement du paramètre a. Mais en considérant toutes les réflexions $h\,k\,l$, il n'a pas été possible de déterminer une symétrie et un groupe spatial cohérents. Les difficultés rencontrées dans l'interprétation des clichés de rayons X, pouvaient être dues au maclage des cristaux; l'existence de macles a été effectivement confirmée par des observations au microscope polarisant.

Après clivage un monocristal a cependant pu être isolé. Des diagrammes de Bragg autour de l'axe $O\,x$ ne comportaient pas les strates faibles intermédiaires précédemment observées, même après exposition prolongée.

Les paramètres déterminés à partir du monocristal puis affinés à l'aide des données du spectre de poudre sont alors :

$$a = 3,85 \pm 0,01 \text{ Å}, \qquad b = 26,45 \pm 0,05 \text{ Å}, \qquad c = 5,50 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

La densité mesurée ($d_{obs} = 4,43 \pm 0,05$) est en bon accord avec la densité calculée ($d = 4,48$) pour quatre motifs $Ca_2Nb_2O_7$ par maille. Les règles

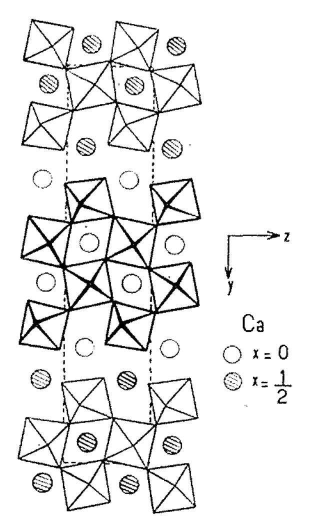


Fig. 1

d'extinction ($h\,k\,l$: $h + k = 2\,n + l$; $h\,0\,l$: $l = 2\,n + l$) conduisent aux groupes spatiaux C *mcm*, C *mc* 2_1 et C 2 *cm*.

ÉTUDE STRUCTURALE. — L'étude structurale a été entreprise à partir de données photographiques enregistrées sur chambre de Weissenberg intégrante.

Le test de piézoélectricité positif permettait de retenir l'un des groupes spatiaux C *mc* 2_1 et C 2 *cm*. L'affinement de la structure a pu être poursuivi dans le seul cas du groupe spatial C *mc* 2_1 pour lequel le facteur de reliabilité peut être abaissé à la valeur R = 0,109 pour les 230 réflexions $h\,k\,l$ indépendantes observées. Les atomes affectés des coefficients d'agitation thermique isotrope sont tous répartis dans des positions à quatre équivalents (4 *a*), soit 2 sites pour le niobium (Nb_1 et Nb_2) et 2 pour le calcium (Ca_1 et Ca_2) et 7 sites pour l'oxygène.

Un schéma de la structure de $Ca_2Nb_2O_7$, en projection sur le plan $y\,O\,z$ est donné à la figure 1.

Les atomes de niobium sont en coordinence octaédrique; les distances moyennes Nb—O sont $Nb_1—O \neq Nb_2—O = 1,98$ Å. Les octaèdres liés par des sommets communs forment des feuillets crénelés parallèles au

plan x O y et dont l'épaisseur correspond à quatre octaèdres. La composition de tels feuillets est donc $(Nb_2O_7)_n^{4n-}$. Ces feuillets de type perovskite sont fortement distordus et présentent en leur sein des lacunes qu'occupent les atomes de calcium Ca_1 (*fig.* 2). Ces derniers sont liés à 7 atomes d'oxygène

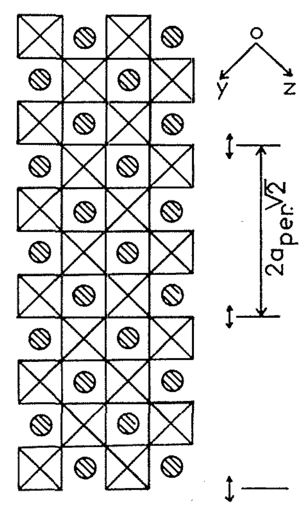


Fig. 2

situés à une distance moyenne $Ca_1 - O = 2,53$ Å. Entre les feuillets crénelés s'insèrent les atomes de calcium Ca_2 qui assurent ainsi la cohésion du réseau.

Le réseau parallèle $(Nb_2O_7)_n^{4n-}$ dérive du réseau perovskite par des cisaillements parallèles au plan (011), de période $2\,a$ perov. $\sqrt{2}$ et correspondant à un déplacement $a_{Ca_2Nb_2O_7}/2$.

Cette structure à feuillets permet d'expliquer les mâcles observées.

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(1) J. F. Rowland, N. F. H. Bright et A. Jongejan, *Advances in X-ray Analysis*, 2, Proc. Conf. Applied X-Ray Anal., 7 th, Denver, 1958, p. 97.
(2) L. H. Brixner et K. Babcock, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 817.
(3) J. Lamure et J. L. Colas, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 700.
(4) A. Jongejan, *J. Less Common Metals*, 19, 1969, p. 193.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence,*
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Électroréduction de cétones et d'imines en présence d'électrophiles, en solvant de faible acidité.* Note (*) de

MM. **Henning Lund** et **Jacques Simonet**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction de bases de Schiff ([1]) ou de carbures polyaromatiques [([2]), ([6])] par les métaux alcalins et alcalinoterreux en présence d'halogénures d'alcoyle (solvant : tétrahydrofuranne ou ammoniac liquide) conduit généralement à isoler avec un rendement acceptable des dérivés moins insaturés mono ou polyalcoylés.

Dans le travail rapporté par la présente Note, les radicaux-anions et dianions sont formés électrolytiquement dans le diméthylformamide, à la température ambiante. L'électrophile le plus couramment utilisé est le chlorure de méthyle (en saturation dans le solvant). Il est évident que le dépolarisant devra être suffisamment électroactif, plus, en tout cas que l'électrophile lui-même. Dans le cas présent, la réaction de méthylation des anions ne peut être réalisée dans des conditions satisfaisantes que si le dépolarisant n'a pas un potentiel de réduction inférieur à — 1,50 V par rapport au système $Ag/AgI/I^{\ominus}$ 0,1 M dans le DMF.

Résultats expérimentaux. — Un certain nombre de cétones aromatiques et de bases de Schiff ont été ainsi réduites, en présence de divers électrolytes. Par exemple, le benzophénoneanil conduit aux résultats suivants :

$$(C_6H_5)_2C{=}N{-}C_6H_5$$

$$\xrightarrow{2e^{\ominus}} (C_6H_5)_2\overset{\ominus}{C}{-}\overset{\ominus}{N}{-}C_6H_5 \xrightarrow[H^+]{MeCl} \underset{A}{>\overset{H}{C}{-}\overset{Me}{N}{-}} + \underset{B}{>\overset{Me}{C}{-}\overset{H}{N}} + \underset{C}{>\overset{Me}{C}{-}\overset{Me}{N}{-}} + \underset{D}{>\overset{H}{C}{-}\overset{H}{N}{-}}$$

(2 H^+ : passage direct du dianion à D)

		A	B	C	D
$LiClO_4$	0,1 M.........	33 %	29 %	7 %	31 %
$LiClO_4$	1 M.........	13	12	–	75
Bu_4NI	0,15 M.........	57	25	18	–
Me_4NF_4B	0,1 M.........	50	14	4	32

Dans ce cas, la réaction de dismutation du radical-anion est certainement rapide ([3]) et l'électrophile réagit donc essentiellement sur le dianion. Dans des conditions comparables, des essais avec un autre électro-

phile, tel que le chlorure d'isopropyle, conduisent à des rendements faibles (de l'ordre de 10 %) en dérivés alcoylés, ce qui démontre le caractère de substitution nucléophile de la réaction. Cette S_N2 dépend donc de l'électrolyte, en particulier du cation par formation de paires d'ion avec la charge (ou les charges) négative. La nucléophilicité des anions sera fonction à la fois de la nature et de la concentration du cation, toutes choses égales par ailleurs. Il est prévisible que la constante diélectrique du solvant peut également jouer un rôle [4].

En présence d'un cation peu solvatant (R_4N^+), utilisé à faible concentration, la N-méthylation est largement prépondérante. Par contre, en présence d'un cation de faible volume (Li^+), la nucléophilicité des charges sur l'azote et sur le carbone paraît comparable. Le ralentissement de la S_N2 peut ainsi donner une large part à la protonation totale du dianion.

Par contre, la réaction rapide de l'électrophile sur le radical anion peut être montrée pour d'autres imines (doublement du courant de pic à faible vitesse de balayage en présence de CH_3Cl). Dans ce cas, l'expérience montre que la C-méthylation est privilégiée.

En ce qui concerne les cétones aromatiques, la réaction d'alcoylation électrochimique peut donner également de bons résultats, mais elle dépend aussi de la nature de l'électrolyte. La fluorénone conduit presque quantitativement au 9-méthyl-9-méthoxyfluorène en présence de Bu_4NI. Avec $LiClO_4$, par contre le 9-méthoxyfluorène est obtenu préférentiellement. La benzophénone se comporte de la même façon, avec cependant des méthylations moins sélectives (importance relative de la méthylation des noyaux aromatiques), en présence de R_4N^+.

Conditions expérimentales. — Dans 300 ml de catholyte, de 1 à 2.10^{-2} mole de cétone ou d'imine est dissoute dans du DMF préalablement maintenu sur tamis moléculaire. Le courant ne traverse la cellule [précédemment décrite ([5])] que lorsque le solvant a suffisamment dissout l'halogénure (ce qui paraît généralement réalisé après 10 mn). La densité de courant au début de l'électrolyse est de l'ordre de 1 A/dm^2. Après arrêt total du courant (consommation de 2 F/molécule), la solution organique est abondamment reprise par l'eau, neutralisée et extraite à l'éther.

Conclusion. — La méthode décrite conduit à la synthèse facile de dérivés mono ou dialcoylés, avec souvent une bonne sélectivité. L'importance de la nature de l'halogénure RCl permet de conclure à l'existence prépondérante d'un mécanisme de substitution nucléophile à la fois sur le radical-anion ou le dianion formés électrochimiquement. Les déterminations coulométriques (toujours très voisines de 2 F) nous paraissent également exclure la possibilité d'un transfert d'électron entre le radical-anion et l'halogénure organique, comme cela a été démontré dans le cas d'une alcoylation chimique ([6]).

(*) Séance du 18 septembre 1972.

([1]) J. G. Smith et C. D. Veach, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 2245.
([2]) D. F. Lindow, C. N. Cortez et R. G. Harvey, *J. amer. chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5406.
([3]) C. P. Andrieux et J. M. Savéant, *J. electroanal. Chem.*, 33, 1971, p. 453.
([4]) D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, 4, 1965, p. 135.
([5]) H. Lund, *Öster. Chem. Z.*, 68, 1967, p. 43 et P. Iversen, *J. chem. Educ.*, 48, 1971, p. 136.
([6]) D. D. Sargent et G. A. Lux, *J. amer. chem. Soc.*, 90, 1968, p. 7160.

Department of Organic Chemistry,
Aarhus University,
8000 *Aarhus C,*
Denmark

et

Laboratoire d'Électrochimie organique,
Faculté des Sciences,
63000 *Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de la cyclisation d'acides dérivés du ferrocénoylferrocène.* Note (*) de MM. **Daniel Touchard** et **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

Acylation du ferrocénoylferrocène, synthèse d'acides ferrocénoyl ou ferrocényl-méthyl-1′ ferrocène carboxyliques. Cyclisation de ces acides.

L'orientation de la cyclisation d'acides tels que $Fc(CH_2)_nCO_2H$ sur l'un ou l'autre cycle cyclopentadiényle du noyau ferrocénique est connue depuis les travaux de Rinehart [1]. On obtient une cyclisation hétéroannulaire pour $n = 2$ et homoannulaire pour $n = 3$ ou 4. La cyclisation des molécules acides possédant plusieurs noyaux ferrocéniques a, par contre, été moins étudiée. Nous nous sommes intéressés aux acides tels que (I) et (II) ($n = 0$ ou 1, $m = 0$, 2, 3) et à l'acide **10** qui présentent plusieurs possibilités de cyclisation : cyclisations homo ou hétéroannulaires sur un même noyau ferrocénique, cyclisation intramoléculaire mettant en jeu les deux noyaux ferrocéniques et cyclisation intermoléculaire.

$FcCO\underline{\underline{Fc}}(CO)_n(CH_2)_mCO_2H$ [2]; (I)

$FcCH_2\underline{\underline{Fc}}(CO)_n(CH_2)_mCO_2H$; (II)

$(Fc)_2CHCH_2CO_2H$ **10**

Synthèses des acides (I), (II) et **10**. — Les acides de type (I), (II) et **10** sont accessibles plus ou moins directement à partir du ferrocénoylferrocène **1**.

Acylation de **1**. *Synthèse de* **4**, **5** *et* **6** [3]. — Le ferrocénoylferrocène présente deux cycles cyclopentadiényles désactivés par la présence de la fonction cétone et deux cycles non liés pour lesquels la désactivation est peu importante. On peut ainsi envisager des réactions d'acylation sur l'un des cycles libres de **1** ou sur les deux.

Ainsi l'acétylation de **1** selon Friedel et Crafts, dans les conditions de monosubstitution habituelles en série du ferrocène [4], conduit à un mélange de **2** ($C_{23}H_{20}Fe_2O_2$), F 181°C (Rdt 70 %), et de **3** ($C_{25}H_{22}Fe_2O_3$), F 204-206°C (Rdt 9 %) qui est séparé par chromatographie. La dicétone **2** est oxydée par NaOCl/NaOH en acide **4** (Rdt 55 %) (est. méth.) ($C_{22}H_{20}Fe_2O_3$), F 186°C.

$FcCOFc$ → $CH_3CO\underline{\underline{Fc}}CO\underline{\underline{Fc}}COCH_3$ (**3**) + $FcCO\underline{\underline{Fc}}COCH_3$ (**2**) → $FcCO\underline{\underline{Fc}}CO_2H$ (**4**) → $FcCH_2\underline{\underline{Fc}}CO_2H$

$FcCOFc$ → $FcCO\underline{\underline{Fc}}CO(CH_2)_2CO_2CH_3$ (**5′**) + $CH_3CO_2(CH_2)_2CO\underline{\underline{Fc}}CO\underline{\underline{Fc}}CO(CH_2)_2CO_2CH_3$ (**6′**)

5′ → $FcCH_2\underline{\underline{Fc}}(CH_2)_3CO_2CH_3$ (**7′**) + $FcCH_2\underline{\underline{Fc}}CO(CH_2)_2CO_2CH_3$ (**8′**)

→ $FcCO\underline{\underline{Fc}}(CH_2)_3CO_2CH_3$ (**9′**)

La succinoylation de **1** est également possible par action de l'anhydride succinique sur **1** mais elle conduit à un mélange en partie sensiblement égale de **5** et de **6**. La synthèse de ces deux acides est plus facilement réalisée par action de $ClCO(CH_2)_2CO_2CH_3$ qui donne, principalement **5'** ($C_{26}H_{24}Fe_2O_4$), F 101-102°C (Rdt 50 %) à côté de **6'** ($C_{31}H_{30}Fe_2O_7$) (Rdt 10 %).

Dans ces deux réactions la présence des deux dérivés mono et diacylé illustre la faible désactivation des cycles cyclopentadiényles libres de **1** vis-à-vis des agents électrophiles.

Synthèse de **7**, **8** *et* **9**. — La réduction des acides **4** et **5** conduit aux dérivés de type (II). Le choix de l'agent réducteur est important. Ainsi la réduction de **5** selon Clemmensen donne partiellement **7** (20 %) et plusieurs produits

A = H_2 **13** OH endo **14** $\nu_{OH} = 3\,460\ cm^{-1}$
A = O **12** OH exo **15** $\nu_{OH} = 3\,550\ \quad -1$

neutres non identifiés. Le meilleur agent réducteur s'est révélé être le mélange HSn Φ_3/CH_3COCl, mis au point et étudié par H. Patin ([5]). Cet auteur a montré que ce réactif réduit sélectivement les diacyl-1.1' ferrocène dissymétriquement substitués. L'orientation de la réduction dépend de facteurs stériques.

Ainsi la réduction de **5'**, en utilisant 2 moles de Φ_3SnH et 4 moles de CH_3COCl pour 1 mole d'ester, conduit surtout à **8'** ($C_{26}H_{26}Fe_2O_3$), F 50-51°C (Rdt 40 %). En présence de quantités doubles de réactif réducteur, elle est pratiquement complète et fournit 50 % de **8'** et 40 % de **7'** ($C_{26}H_{28}Fe_2O_2$), F 31-32°C séparé par chromatographie. On n'observe pas de **7'** qui a été préparé par oxydation ménagée de **7'** ($C_{26}H_{26}Fe_2O_3$), F 65-66°C (Rdt 60 %) à l'aide de MnO_2 activé.

Synthèse de **10**. — Cet acide est préparé à partir de **1** en utilisant une propriété particulière à la série ferrocénique. Le ferrocénoylferrocène est réductible en alcool FcCHOHFc qui en milieu acide, comme les alcools FcCHOHR ([6]), donne instantanément des ions α-ferrocényl-carboniums très stables. Pataï a par ailleurs montré ([7]) que l'acide malonique réagissait facilement sur les ions carbonium en présence d'acide acétique et d'anhydride acétique. Dans ces conditions FcCHOHFc conduit directement

à l'acide β, β-diferrocénylpropionique **10** [est. méth. **10'** ($C_{24}H_{24}Fe_2O_2$), F 141-142°C (Rdt 60 %)].

Cyclisations. — *Acides type* (I). — Les essais de cyclisation des acides **4** et **5** à l'aide de l'acide polyphosphorique ou de l'anhydride trifluoroacétique ont échoué. Nous avons alors transformé l'acide **4** en son chlorure d'acide — par action de PCl_3 — qui traité par $AlCl_3$ donne la dicétone **11** $Fc\langle{}^{CO}_{CO}\rangle Fc$, F 350°C [6] (Rdt 30 %). L'échec des cyclisations directes peut s'expliquer par le fait que la conformation la plus probable pour l'acide **4** est de type *trans*. L'énergie mise en œuvre dans ces réactions n'est probablement pas suffisante pour provoquer une déstabilisation notable de cette conformation. Par contre, la complexation du carbonyle avec $AlCl_3$ ne stabilise plus cette conformation et la cyclisation devient

16

possible. Nous n'avons pu réaliser les mêmes transformations sur **5** qui se décompose lors du passage au chlorure d'acide.

L'acide **9** se cyclise sous l'influence de l'anhydride trifluoroacétique en **12** ($C_{25}H_{22}Fe_2O_2$), F 109-110°C (Rdt 2 à 3 %).

Acides type (II). — Le remplacement du pont cétonique par un pont méthylénique dans les acides **7** et **8** permet des cyclisations, *a priori*, plus faciles. Toutefois nous n'avons pas étudié celle de l'acide **8** étant donné sa fragilité dans les milieux très acides. Seul l'acide **7** est cyclisable, soit par l'acide polyphosphorique, soit par l'anhydride trifluoroacétique. On obtient une seule cétone **13** ($C_{25}H_{24}Fe_2O$), F 87-88°C dont la structure homoannulaire est démontrée par l'examen de son spectre RMN qui présente pour les protons ferrocéniques un seul proton déblindé par un carbonyle (triplet à $4,76.10^{-6}$), deux protons à 4,40 et $4,37.10^{-6}$ et 13 protons entre 4,03 et $4,08.10^{-6}$. L'oxydation de **13** par MnO_2 conduit à **12**, ce qui prouve la structure de cette dernière cétone, et la réduction par KBH_4 donne deux alcools endo et exo, **14** ($C_{25}H_{26}Fe_2O$), F 70-71°C et **15** ($C_{25}H_{26}Fe_2O$), F 81-82°C. L'existence de ces deux alcools confirme la structure de la cétone **13**.

Acide $(Fc)_2CHCH_2CO_2H$. — La cyclisation par l'anhydride trifluoroacétique nous a donné une seule cétone **16** ($C_{23}H_{20}Fe_2O$), F 223-225°C (Rdt 60 %) qui a été réduite en alcool **17** par KBH_4 ($C_{23}H_{22}Fe_2O$),

F 179-180°C et en carbure **18** par le mélange $LiAlH_4/AlCl_3$ ($C_{23}H_{22}Fe_2$), F 154-155°C. L'étude RMN de **16** et de ses dérivés prouve la nature hétéroannulaire de la cyclisation. En effet, on remarque pour les protons ferrocéniques deux triplets d'intensité 2 et 2 à 4,32 et $4{,}77.10^{-6}$ et un massif de 13 protons centrés sur $4{,}07.10^{-6}$.

En conclusion, nous remarquons que la cyclisation des acides précédents, dans la mesure où elle s'effectue, suit les règles générales établies par Rinehart ([1]). Le détail de ces travaux sera publié ultérieurement.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

([1]) K. L. Rinehart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3263.

([2]) Fc représente un noyau ferrocénique disubstitué en 1.1'.

([3]) Les différents acides mentionnés dans cette Note sont peu stables et nous les avons caractérisés à l'état d'ester méthylique.

([4]) M. Rosenblum, *Chemistry of the Iron group Metallocene*, Part. I, John Wiley and Sons, New York, 1965, p. 65.

([5]) H. Patin et R. Dabard, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4971.

([6]) M. Caïs, *Organometal. Chem. Rev.*, 1, 1966, p. 435.

([7]) S. Pataï et S. Dayagi, *J. Chem. Soc.*, 85, 1961, p. 716.

([8]) T. H. Barr, H. L. Lentzner et W. E. Watts, *Tetrahedron*, 1969, p. 6001.

Laboratoire de Chimie organique E,
U. E. R.,
Structure et Propriétés de la Matière,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la tension superficielle du cuivre entre 1100 et 1500°C.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Borel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La tension superficielle du cuivre liquide a été mesurée entre le point de fusion et 1500°C. Le coefficient de température positif au début de l'expérience devient négatif et du même ordre de grandeur que celui de l'or et l'argent, après un traitement prolongé à 1500°C dans l'atmosphère d'argon.

Plusieurs déterminations de la tension superficielle du cuivre liquide ont été faites [(1) à (3)] qui conduisent à un coefficient de température $\partial\gamma/\partial T$ positif de l'ordre de 0,7 dynes/cm.°K. Ce comportement inhabituel s'explique difficilement car on est en droit d'attendre pour le cuivre un coefficient de température voisin de celui de l'argent ou de l'or qui est respectivement de — 0,1 dyne/cm.°K et de — 0,13 dyne/cm.°K (4).

Il faut rappeler à ce propos les travaux de Breger et Zhukhovitskii (5) ainsi que ceux de Huang et Wyllie (6) qui montrent que la tension superficielle des métaux est due en grande partie au terme d'énergie cinétique des électrons de conduction.

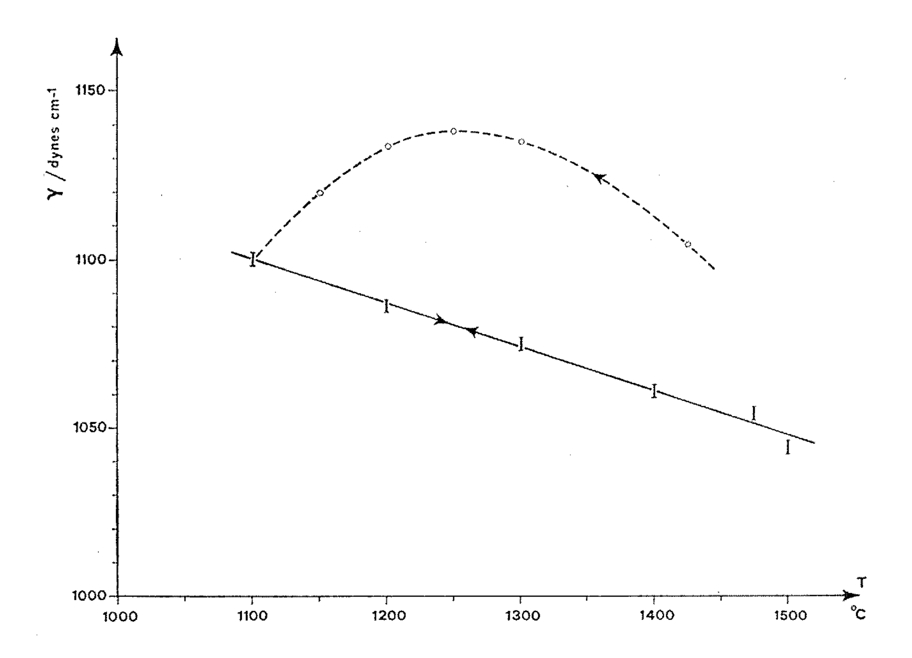
On peut se demander si le coefficient de température positif que l'on trouve expérimentalement pour le cuivre n'est pas dû à une cause accidentelle (par exemple, à une action des impuretés). Afin de le vérifier, nous avons entrepris une série de mesures en utilisant la méthode de la goutte (4). Plusieurs dispositifs expérimentaux ont été construits en graphite ou en céramique (en particulier, en alumine frittée et en quartz). Le principe de la mesure consiste à chasser le métal fondu au travers d'un orifice calibré percé dans une membrane. Tout l'appareil est protégé de l'oxydation par une atmosphère d'argon. Pour chasser le cuivre on utilise de l'hélium dont la pression est enregistrée grâce à un capteur « Honeywell » à tube « Bourdon ».

Avec du cuivre à 999,99 °/₀₀ on obtient les résultats représentés à la figure.

Au début des expériences on observe généralement un coefficient $\partial\gamma/\partial T$ positif. Après un chauffage de quelques heures à 1500°C ou après quelques

cycles thermiques entre 1100 et 1500°C, le signe de $\partial\gamma/\partial T$ s'inverse et l'on obtient en régime stationnaire des résultats reproductibles qui sont représentés par le segment de droite de la figure dont la pente est négative et vaut $\partial\gamma/\partial T = -0{,}13$ dynes/cm.°K.

On pourrait chercher à expliquer ce phénomène par une contamination du métal fondu. Néanmoins, cette hypothèse n'est pas vraisemblable étant donné que l'expérience a été répétée dans des conditions différentes



(l'appareil étant réalisé avec des matériaux différents). D'ailleurs, l'analyse spectrographique du cuivre après la mesure est sensiblement la même que l'analyse faite avant l'opération. On a les impuretés suivantes :

Avant la mesure : Pb : — ;
Fe : faibles traces ($< 10^{-6}$);
Si : traces.

La teneur totale en impureté est inférieure à 10^{-5}.

Après la mesure : Pb : faibles traces;
Fe : faibles traces;
Si : faibles traces.

L'analyse des gaz par extraction sous vide montre une teneur de $1{,}3.10^{-6}$ à $1{,}5.10^{-6}$ avant la mesure et de $1{,}3.10^{-6}$ à $3{,}2.10^{-6}$ après la mesure.

Dans les deux cas, la teneur en hydrogène est inférieure à 10^{-6}. Il est raisonnable de penser que les mesures reproductibles représentées par le segment de droite de la figure correspondent effectivement à la tension superficielle du cuivre pur. Le coefficient de température $\partial\gamma/\partial T$ serait alors négatif et voisin de celui de l'or ou de l'argent. Le désaccord entre certains résultats expérimentaux peut s'expliquer par l'affinité du cuivre pour l'oxygène. A pression normale, même lorsqu'on prend des précautions considérables, il est difficile d'éviter toute contamination du cuivre par l'oxygène.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) W. Krause, F. Sauerwald et M. Michalke, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 181, 1929, p. 353.

(2) G. Drath et F. Sauerwald, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 162, 1927, p. 301.

(3) Yu. A. Klyachko, *Zavodskaya Laboratoriya*, 6, 1937, p. 1376.

(4) V. K. Semenchenko, *Surface Phenomena in metals and Alloys*, Edited by R. Kennedy, Pergamon Press, 1961, p. 87.

(5) A. Breger et A. A. Zhukhovitskii, *Zh. Fiz. Khim.*, 20, 1946, p. 355.

(6) K. Huang et G. Wyllie, *Proc. Phys., Soc.*, 62 A, 1949, p. 186.

Laboratoire
de Physique expérimentale,
École polytechnique fédérale,
33, avenue de Cour,
1007 Lausanne,
Suisse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Utilisation d'un réacteur catalytique en régime pulsé : détermination des paramètres cinétiques.* Note (*) de MM. **Daniel Duprez**, **Jean-Marie Perrot** et Mme **Marthe Bastick**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans l'hypothèse d'un taux de conversion faible, les paramètres cinétiques de la réaction sont déterminés pour un pic d'injection gaussien évoluant en se déformant dans un lit de catalyseur. On montre qu'il est nécessaire de tenir compte de l'élargissement du pic pour calculer la constante de vitesse.

Depuis les travaux de Emmett et coll. [1] l'utilisation des réacteurs microcatalytiques et chromatographiques en régime pulsé n'a cessé de se développer car ils permettent une comparaison facile de l'activité des catalyseurs. Il serait intéressant de pouvoir les utiliser pour déterminer les paramètres cinétiques de la réaction. Cela a été fait dans des cas particuliers :

— par Kallen et Heilbronner [2] pour une réaction du premier ordre dans l'hypothèse du modèle chromatographique de Martin et Synge;

— par Merill et coll. [3] pour une réaction d'ordre quelconque en négligeant les phénomènes de diffusion.

Nous nous proposons de déterminer, dans l'hypothèse d'un taux de conversion faible, les paramètres cinétiques d'une réaction d'ordre n lorsque le pic se déforme par suite de la diffusion. Nous envisagerons, d'abord, le cas d'une impulsion carrée et d'un pic gaussien ne se déformant pas et nous appliquerons les résultats à un pic gaussien qui se déforme.

1. Impulsion carrée se déplaçant sans déformation. — Pour une impulsion carrée de pression P, le nombre de moles transformées pendant le temps dt est, pour une réaction d'ordre n :

$$dx = \frac{V}{RT} dP = \frac{V}{RT} KP^n \, dt,$$

où V désigne le volume occupé par le réactif gazeux.

Si τ est le temps de passage dans le réacteur, le taux de conversion est alors : $\alpha = KP^{n-1} \tau$.

2. Pic gaussien se déplaçant sans déformation. — Si z est l'abscisse selon l'axe de la colonne et P_M la pression maximale de réactif dans le pic, l'équation du pic défini dans un repère mobile $\{ Z \} = z - ut$ se déplaçant à la vitesse u du pic, est

$$P = P_M \, e^{-a Z^2}.$$

Ω étant la section du réacteur, ε la porosité du lit, le nombre de moles contenues dans une tranche d'épaisseur dZ, où la pression est P, est

$$dx = \frac{P\,dV}{RT} = \frac{\Omega\,\varepsilon\,P}{RT}\,dZ = \frac{\Omega\,\varepsilon\,P_M\,e^{-aZ^2}}{RT}\,dZ.$$

Lorsque cette tranche traverse tout le réacteur, le nombre de moles transformées est :

$$\alpha\,dx = \frac{K\,\Omega\,\varepsilon\,P_M^n\,e^{-anZ^2}}{RT}\,dZ.$$

Pour la totalité du pic, le taux de conversion sera

(1) $$\alpha = \frac{\Delta x}{x} = K\,\tau\,P_M^{n-1}\,\frac{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-anZ^2}\,dZ}{\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-aZ^2}\,dZ} = \frac{K\,\tau\,P_M^{n-1}}{\sqrt{n}}.$$

Certains auteurs [(3), (4)] remplacent le pic gaussien par un pic triangulaire. Le coefficient correctif est alors $2/(n+1)$ au lieu de $1/\sqrt{n}$ mais pour des ordres compris entre 1/2 et 2, l'écart ne dépasse pas 7 %.

Remarque. — La formule (1) conduit, pour un ordre nul, à un taux de conversion infini. Il n'est pas possible, cependant, de considérer, que l'ordre reste nul lorsque la pression devient très faible. Il conviendrait donc de limiter l'intégration à l'intervalle de pression où l'ordre reste effectivement nul.

3. Pic gaussien se déplaçant avec déformation. — Lorsque le pic se déplace dans un lit de catalyseur d'épaisseur L, on peut considérer qu'il traverse une succession de lits élémentaires d'épaisseur dz. Dans chacun de ces lits élémentaires, les résultats du paragraphe 2 restent applicables en prenant comme temps de passage $d\tau = \tau/L\,dz$. Le taux de conversion est alors

$$d\alpha = \frac{K}{\sqrt{n}}\,P_M^{n-1}(z)\,\frac{\tau}{L}\,dz.$$

La fonction $P_M(z)$ peut être déterminée expérimentalement. On peut aussi la calculer d'après le modèle de Martin et Synge : si d est la distance de rétention du pic et ω sa largeur à la base, le nombre de plateaux théoriques de la colonne est : $r = 16\,(d/\omega)^2$.

Pour un lit homogène où la perte de charge est négligeable, r et d sont des fonctions linéaires de l'abscisse; ω_s étant la largeur à la sortie

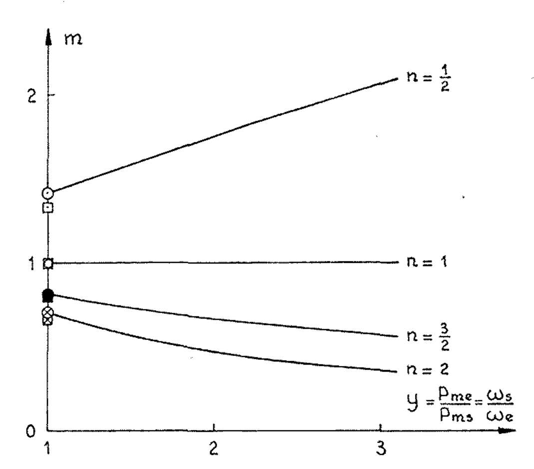
$$\left(\frac{\omega}{\omega_s}\right)^2 = \frac{z}{L}.$$

Par ailleurs, en admettant que la forme du pic est gaussienne tout le long du lit et que son aire reste constante (conversion faible), on a

$$P_{Ms}\,\omega_s = P_M\,\omega, \qquad \text{d'où} \qquad \left(\frac{P_M}{P_{Ms}}\right)^2 = \frac{L}{z}.$$

Cette relation implique que P_M soit infini à $z = 0$, en accord avec l'hypothèse de Martin et Synge qui supposent que l'injection est une impulsion de Dirac.

Dans la réalité, le pic entrant dans la colonne est déjà gaussien, de pression maximale P_{Me} et tout se passe comme s'il avait déjà parcouru



Variation du coefficient correctif m en fonction de y pour différentes valeurs de l'ordre.
○ pic gaussien sans déformation; □ pic triangulaire.

une distance l dans une colonne chromatographiquement identique. On a donc

$$\frac{P_M}{P_{Ms}} = \left(\frac{L+l}{z+l}\right)^{1/2}, \qquad \text{avec} \qquad \frac{P_{Me}}{P_{Ms}} = \left(\frac{L+l}{l}\right)^{1/2},$$

$$d\alpha = \frac{K\tau}{\sqrt{n}\,L} P_{Ms}^{n-1} \left(\frac{z+l}{L+l}\right)^{\frac{1-n}{2}} dz,$$

d'où

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{n}\,(3-n)} \frac{K\tau P_{Ms}^{n-1}\,l}{L} \left[\frac{L+l}{l} - \left(\frac{L+l}{l}\right)^{\frac{n-1}{2}}\right].$$

Soit en posant

$$y = \frac{P_{Me}}{P_{Ms}}, \qquad \alpha = \frac{2}{\sqrt{n}\,(3-n)} \frac{y^2 - y^{n-1}}{y^2 - 1} K\tau P_{Ms}^{n-1}$$

ou

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{n}\,(3-n)}\,\frac{y^{3-n}-1}{y^2-1}\,\mathrm{K}\,\tau\,\mathrm{P}_{\mathrm{M}e}^{n-1}.$$

On pose généralement : $\alpha = m\,\mathrm{K}\,\tau\,\mathrm{P}_{\mathrm{M}e}^{n-1}$.

Sur la figure, nous avons représenté la variation de m avec y pour différentes valeurs de l'ordre. On constate que m varie nettement avec y; il est donc nécessaire d'en tenir compte dans le calcul des paramètres cinétiques.

En conclusion, ce calcul montre qu'il est possible de relier les paramètres cinétiques aux taux de conversion. S'il n'est pas nécessaire de tenir compte de l'élargissement du pic pour la détermination de l'ordre, il est indispensable de le faire pour la constante de vitesse.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) *a*. R. J. Kokes, H. H. Tobin et P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5860; *b*. P. H. Emmett, *Adv. Catalysis*, 9, 1957, p. 645.
(2) J. Kallen et E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 489.
(3) *a*. W. A. Blanton, C. H. Byers et R. P. Merrill, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 7, 1968, p. 611; *b*. K. Maker et R. P. Merrill, *J. Catalysis*, 24, 1972, p. 546.
(4) G. A. Gaziev, V. Yu. Filinovskii et M. I. Yanovskii, *Kin. Kalal.*, 4, 1963, p. 688.

Laboratoire de Physicochimie industrielle,
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy, Meurthe-et-Moselle.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la diffusion des ions sodium et potassium dans les gels de λ-carraghénane.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Chanal, Jean Bontoux** et **Michel Audran**, présentée par M. Georges Champetier.

Contrairement à ce que l'on observe dans le cas des gels de *k*-carraghénane, la mesure des coefficients de diffusion des ions sodium et potassium effectuée dans des gels de λ-carraghénane montre que les possibilités de transfert de ces deux ions compensateurs sont identiques et confirme ainsi le mécanisme de gélification de ces types de gels.

Comme nous l'avons montré dans une Note précédente [1] nous avons pu mettre en évidence par des mesures de diffusion brownienne des différences importantes dans les possibilités de transfert des ions sodium et potassium dans les gels de *k*-carraghénane. Le potassium qui permet d'obtenir des gels dont le point de fusion et la rigidité sont élevés présente un abaissement relatif de son coefficient de diffusion très nettement supérieur à celui de l'ion sodium qui ne donne que des gels de qualités médiocres. Cet écart important entre ces deux types d'ions confirme ainsi une séquestration différente de ces cations dans la trame du gel, le potassium participant au mécanisme lui-même de gélification contrairement à l'ion sodium [2].

Les études de structure entreprises sur les λ-carraghénanes ont montré que le mécanisme de gélification invoqué dans le cas des fractions *k* ne pouvait s'appliquer et que par conséquent les différences observées dans la gélification suivant la nature de l'ion compensateur devaient être faibles.

Il nous a paru intéressant dans le cas de ce type de gel de mesurer les coefficients de diffusion du sodium et du potassium, de calculer leur abaissement respectif par rapport à leur valeur en solution aqueuse et de comparer ainsi leur possibilité de transfert. La nécessité d'atteindre tout d'abord les facteurs mécaniques liés directement à la géométrie des gels et qui contribuent à l'abaissement du coefficient de diffusion des ions nous a conduit à évaluer dans ces milieux l'abaissement du coefficient de diffusion de l'eau tritiée, particule diffusante très souvent utilisée dans le cas des gels.

La mesure du coefficient de diffusion de l'eau tritiée a donc été effectuée dans des gels de λ-carraghénane à 5 % dispersés dans des solutions de NaCl et KCl 0,2 et 0,05 M. La méthode utilisée a été celle en régime variable appliquée à des tubes de section uniforme ouverts à une extrémité et renfermant les gels.

En mesurant ensuite par la méthode du capillaire les coefficients de diffusion de l'eau tritiée il a été possible de calculer les abaissements relatifs $(D_{eau} - D_{gel})/D_{eau}$ correspondants.

Les coefficients de diffusion des ions sodium et potassium dans ces mêmes types de gels ainsi que leurs abaissements relatifs par rapport à leurs valeurs en solution aqueuse ont été également déterminés.

L'utilisation des traceurs radioactifs ^{3}H, ^{22}Na et ^{42}K a permis un dosage facile des différentes particules diffusantes.

Toutes les expériences ont été réalisées à 25°C.

Résultats expérimentaux :

Tableau I

Abaissements relatifs des coefficients de diffusion de l'eau et du sodium dans des gels de λ-carraghénane sodique à 5 %

Milieu extérieur de diffusion	Eau	Sodium
NaCl 0,2 M	0,079	0,359
NaCl 0,05 M	0,105	0,560

Tableau II

Abaissements relatifs des coefficients de diffusion de l'eau et du potassium dans des gels de λ-carraghénane potassique à 5 %

Milieu extérieur de diffusion	Eau	Potassium
KCl 0,2 M	0,156	0,416
KCl 0,05 M	0,208	0,595

Tableau III

Abaissements relatifs des coefficients de diffusion du sodium et du potassium corrigés des facteurs géométriques dans des gels de λ-carraghénane sodique et λ-carraghénane potassique à 5 %

Concentration du milieu extérieur de diffusion	Sodium	Potassium
0,2 M	0,303	0,305
0,05 M	0,511	0,497

Comme dans le cas des gels de *k*-carraghénane on peut noter des abaissements relatifs du coefficient de diffusion de l'eau plus importants pour les gels de λ-carraghénane potassique mettant ainsi clairement en évidence l'importance de la nature de l'ion compensateur sur les facteurs d'origine mécanique de ces gels.

Par contre les abaissements relatifs des coefficients de diffusion du sodium et du potassium corrigés des facteurs mécaniques sont nettement plus élevés dans ces gels de λ-carraghénane par suite d'une capacité d'échange supérieure et en outre pratiquement identiques ce qui montre

que ces deux ions ont des possibilités de transfert comparables dans ces types de gels contrairement à ce que l'on rencontre dans les gels de *k*-carraghénane.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

(1) J. L. Chanal, J. Bontoux, M. Audran et J. Garric, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1609.

(2) N. Bressot, *Les carraghénanes* [*Thèse Doctorat d'Université* (*Pharmacie*), Montpellier, 1970].

Laboratoire de Physique,
Faculté de Pharmacie,
avenue Charles-Flahault,
34000 *Montpellier, Hérault.*

CATALYSE ORGANIQUE. — *Sur un effet de support dans l'hydrogénolyse du cyclopentane sur des catalyseurs au platine.* Note (*) de

Mmes **Ginette Leclercq**, **Janine Trochet** et M. **Raymond Maurel**, transmise par M. Marcel Prettre.

Pour l'hydrogénolyse du cyclopentane à 300°C, le platine présente une activité catalytique qui n'est pas, en général, en relation simple avec l'aire métallique si l'alumine support est amorphe, mais qui devient proportionnelle à l'aire métallique si l'alumine est mieux cristallisée.

La réaction est donc « exigeante » (demanding reaction) ou « facile » au sens de Boudart selon la nature du support. Cette observation s'interprète qualitativement en supposant que certaines faces cristallines du platine, qui pourraient être les faces 110, sont particulièrement actives.

Il a été montré (1) que si on réalise l'hydrogénolyse du cyclopentane et la déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane sur des catalyseurs au platine déposé sur une alumine « Péchiney » SAP 350, les vitesses de ces deux réactions ne restent pas dans un rapport constant lorsqu'on fait varier l'aire métallique des catalyseurs par traitement thermique jusqu'à 800°C sous H_2 (*fig.*, courbe 1).

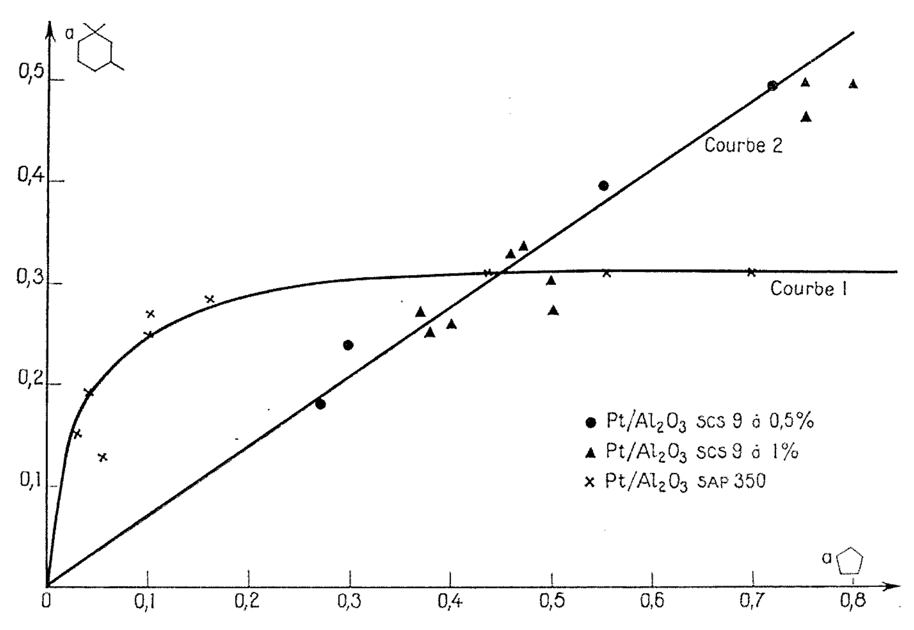
Comme Roger et Barbaux (2) ont montré que la vitesse de déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane est proportionnelle à l'aire du platine pour une telle série de catalyseurs platine-alumine, on en avait déduit que l'hydrogénolyse ne se produit pas sur tous les atomes métalliques superficiels mais nécessite certains sites particuliers. Cette réaction a été classée parmi les réactions « exigeantes » selon Boudart (3).

Pour choisir entre les diverses interprétations possibles énoncées dans ce précédent travail, nous avons étudié l'effet du support.

Une série de catalyseurs où le platine est déposé sur alumine CBL_1 d'aire B. E. T. 180 m^2/g, donne des résultats analogues à ceux obtenus avec l'alumine SAP 350. Par contre, sur des catalyseurs au platine préparés par imprégnation d'une alumine « Péchiney » SCS 9 d'aire faible (8 m^2/g), très peu poreuse et bien cristallisée par rapport aux deux précédentes, nous avons obtenu des résultats différents.

Nous avons préparé deux catalyseurs à 0,5 et 1 % en poids en platine et nous avons fait varier leur aire métallique en les portant sous H_2, après réduction à 300°C à des températures variant de 500 à 900°C. Les résultats ont été portés dans le diagramme de la figure 1 (courbe 2).

Nous obtenons cette fois une proportionnalité satisfaisante entre les activités des catalyseurs pour les deux réactions.



Activité en déshydrogénation du triméthyl-1.1.3 cyclohexane en fonction de l'activité en hydrogénolyse du cyclopentane.

Courbe 1 : Catalyseurs platine-alumine SAP 350.
» 2 : Catalyseurs platine-alumine SCS 9.

Il convient alors de rechercher si une ou plusieurs des interprétations retenues à la suite du travail précédent, permettent de rendre compte de l'effet du support.

Rappelons que les hypothèses émises étaient les suivantes : la réaction pourrait être de type bifonctionnel faisant intervenir successivement les sites métalliques et les sites acides :

+ H_2 sur métal

$+H^+$ → + → + → $-H^+$ → sur support

+ 2 H_2 → sur métal

ou elle pourrait se produire sur les défauts de structure du platine, sur les atomes de coordination anormale, ou encore sur certaines faces cristallines privilégiées.

Pour vérifier le caractère bifonctionnel éventuel de la réaction d'hydrogénolyse du cyclopentane, nous avons fait le test classique consistant à comparer l'activité d'un lit de catalyseur recouvert d'une couche de catalyseur acide (silice-alumine) et l'activité après mélange des deux composants. Les deux activités étant égales, ce test n'a pas confirmé l'hypothèse d'un mécanisme bifonctionnel.

D'autre part si le mécanisme était de type bifonctionnel, lorsqu'on observe une proportionnalité entre l'activité et l'aire métallique on peut conclure que l'étape limitante de la réaction est un processus se produisant sur les sites métalliques. Dans l'autre cas où il n'y a pas proportionnalité, l'étape limitante est celle qui se produit sur les sites acides. A aire métallique égale la vitesse en hydrogénolyse du cyclopentane devrait toujours être plus faible lorsque l'étape limitante se produit sur les sites acides, ce que l'on n'observe pas.

On peut aussi imaginer qu'il n'y a pas de sites acides dans les catalyseurs pour lesquels l'activité est proportionnelle à l'aire métallique et que l'hydrogénolyse se fait alors seulement par un mécanisme « facile » sur les sites métalliques, tandis qu'il s'y ajoute un mécanisme bifonctionnel, donnant une activité non proportionnelle à l'aire métallique lorsque le support est acide. Mais dans cette hypothèse les catalyseurs supportés sur alumine SAP 350 devraient toujours, à aire égale, être les plus actifs ce qui n'est pas le cas.

Si la réaction se faisait sur les défauts cristallins, il faudrait admettre de façon arbitraire, que la densité superficielle de ces défauts reste constante sur les catalyseurs supportés sur alumine SCS 9 alors qu'elle varie considérablement pour les catalyseurs supportés sur alumine SAP 350. On pourrait aussi admettre que les catalyseurs supportés sur alumine SCS 9 ne comportent aucun défaut, mais alors la droite obtenue serait la tangente à l'origine de la courbe donnée par l'autre support.

On peut supposer, comme Anderson [4] l'admet pour la réaction inverse, que la réaction se produit sur les sommets des cristallites, ou encore sur les atomes des arêtes, mais quel que soit le support, le nombre de ces sites de coordination anormale doit diminuer plus vite que l'aire lorsque la taille des cristallites augmente et la vitesse ne devrait donc jamais être proportionnelle à l'aire métallique.

Il reste à admettre que la réaction se produit préférentiellement sur certaines faces cristallines. Une interprétation de ce type est retenue par Boudart pour l'hydrogénolyse du néopentane [3]. L'évolution différente des deux catalyseurs peut alors s'interpréter qualitativement par un effet d'épitaxie, l'alumine la mieux cristallisée (SCS 9) stabilisant la forme des cristaux de platine et maintenant ainsi à chaque face cristalline la même importance relative quelle que soit la taille des cristallites, effet qui n'existerait pas dans le cas des alumines plutôt amorphes.

En conclusion, nous avons montré que le support joue un rôle très important dans l'hydrogénolyse du cyclopentane et bien que nous ayons obtenu une proportionnalité entre aire métallique et activité des catalyseurs préparés sur alumine SCS 9 pour l'hydrogénolyse du cyclopentane, il reste possible que cette réaction soit une réaction « exigeante » se produisant sur certains sites particuliers. Comme nous l'avons déjà suggéré [1] en nous appuyant sur les travaux de Lyon et Somorjai [5], ces sites pourraient être les atomes de platine des plans cristallins 110.

(*) Séance du 3 mai 1972.

([1]) R. Maurel et G. Leclercq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 491.
([2]) Y. Barbaux, B. Roger, J.-P. Beaufils et J.-E. Germain, *J. Chim. phys.*, 67, 1970, p. 1041.
([3]) M. Boudart, *Advances in Catalysis*, Academic Press, 20, 1969, p. 158.
([4]) J. R. Anderson, R. J. Macdonald et Y. Shimoyama, *J. Catal.*, 20, 1971, p. 147.
([5]) H. B. Lyon et G. A. Somorjai, *J. Chem. phys.*, 46, 1967, p. 2539.

Groupe de Recherches
sur la Catalyse organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers,*
Vienne.

SPECTROCHIMIE. — *Perturbation de la vibration de valence* ν_{CO} *des cétones par les forces intermoléculaires.* Note (*) de Mmes **Jacqueline Weinman**, **Maryvonne Mailloux** et M. **Serge Weinman**, présentée par M. Jean Roche.

L'absorption ν_{CO} des cétones a été étudiée à l'état liquide et à l'état dissous en fonction du solvant et de la température (295-95 K). Cette absorption est la somme d'une série de bandes dont la fréquence est fixe, mais dont l'intensité varie de façon importante avec les conditions expérimentales. Ce phénomène, de nature quantique, résulte de l'action des forces intermoléculaires.

La complexité de l'absorption due à la vibration de valence ν_{CO} des cétones (1800-1650 cm^{-1}) est controversée. Pour contribuer à l'étude de ce problème, nous avons enregistré les courbes d'absorption de quelques cétones aliphatiques et alicycliques à l'état liquide, puis à l'état dissous dans différents solvants et à des températures s'échelonnant entre 295 et 95 K.

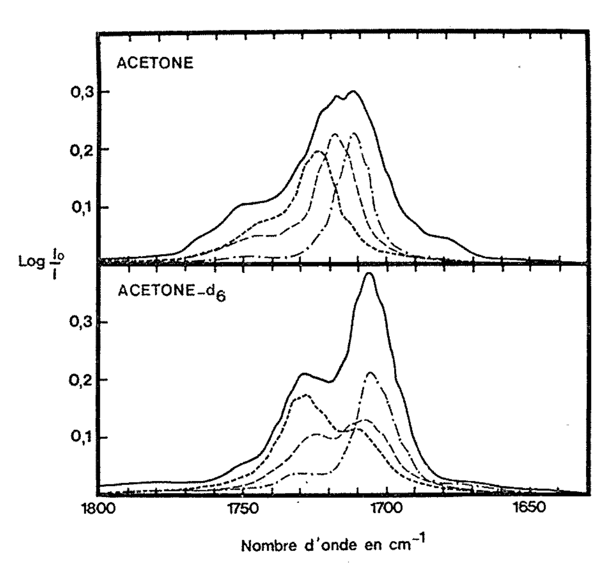


Fig. 1. — Absorption de l'acétone et de l'acétone-d_6 à l'état liquide (———), et à l'état dissous dans l'isopentane (- - - -), le CCl_4 (— — —) et le $CHCl_3$ (—·—·—).

Technique. — Les spectres sont enregistrés au moyen d'un spectrophotomètre « Perkin-Elmer » C 13 (prisme en LiF; résolution : 0,5 cm^{-1}). A 295 K, les composés sont étudiés à l'état liquide entre lames, puis à l'état dissous dans l'isopentane, le méthylcyclopentane, le mélange isopentane-méthyl-cyclopentane 2:1 (concentration : $2,5 . 10^{-2}$ M; trajet optique : 0,2 mm), le CCl_4, le CS_2 et le $CHCl_3$ (concentration $5 . 10^{-3}$ M; trajet optique : 1 mm).

Le spectre des solutions dans le mélange isopentane-méthylcyclopentane 2 : 1 a été enregistré à une dizaine de températures s'échelonnant entre 295 et 95 K. Les composantes de l'absorption sont isolées par traitement graphique de la courbe donnant Log I_0/I en fonction de ν (cm^{-1}).

RÉSULTATS. — *Influence de l'environnement moléculaire.* — Les spectres des cétones enregistrés à 295 K, à l'état liquide ou à l'état dissous, se présentent dans les différents solvants comme des courbes irrégulières où apparaissent un certain nombre de pics, homologues pour un composé donné (*fig.* 1). La décomposition graphique permet de préciser que l'absorption ν_{CO} d'une cétone est caractérisée par une série de fréquences dont les valeurs sont identiques pour le liquide et les solutions, et régulièrement espacées de 5 cm^{-1} en moyenne. On remarque en outre, un balancement des intensités des composantes en faveur de celles qui sont situées aux plus basses fréquences à mesure que la polarité ou la polarisabilité du solvant augmente. Les différences de profil sont donc uniquement dues aux variations de l'intensité des composantes en fonction de l'environnement moléculaire (tableau I).

TABLEAU I

Variation de l'intensité des composantes de l'absorption en fonction du solvant S.
1 : isopentane (IP); 2 : méthylcyclopentane (MCP); 3 : IP-MCP 2 : 1; 4 : CCl_4; 5 : CS_2; 6 : $CHCl_3$. A_t : coefficient d'absorption intégré total ($cm^2.mol.^{-1} s^{-1}.10^7$).

Acétone

S	A_t	1764	1759	1754	1749	1744	1739	1734	1729	1724	1719	1714	1709	1704	1699
1	6,8	0,1	0,1	0,2	0,4	0,4	0,4	0,5	0,8	1,4	0,9	0,4	0,2		
2	7		0,1	0,2	0,3	0,4	0,4	0,6	0,9	1,9	1,4	0,4	0,3	0,1	
3	6,9		0,1	0,2	0,4	0,4	0,4	0,6	1	1,8	1,3	0,4	0,2	0,1	
4	7,8			0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,9	4,2	0,9	0,4	0,2	
5	8,2				0,1	0,3	0,2	0,2	0,2	1,4	3	1,8	0,8	0,2	
6	8,6				0,2	0,2			0,1	0,4	0,9	2,6	3,1	0,8	0,4

Acétone-d_6

S	A_t	1748	1743	1738	1733	1728	1723	1718	1713	1708	1703	1698	1693	1688
1	7 3	0,2	0,2	0,4	0,8	1,6	1	1	0,4	0,8	0,4	0,3	0,2	
2	7 6	0,2	0,2	0,3	0,9	1,6	1,1	0,9	0,6	0,9	0,6	0,2	0,1	
3	7 6	0,2	0,3	0,5	0,9	1,5	1	0,8	0,5	1,1	0,4	0,3	0,1	
4	8 5				0,5	1	1,5	0,8	0,8	2,3	1	0,5	0,1	
5	8 7				0,5	1	1,5	1,5	0,5	1,5	1,5	0,5	0,2	
6	9 6				0,4	0,5	0,4	0,1	0,4	1,1	3,6	2,6	0,4	0,1

Influence de la température. — L'abaissement de la température des solutions a pour effet de diminuer l'intensité des composantes situées aux hautes fréquences au profit de celles qui sont aux basses fréquences,

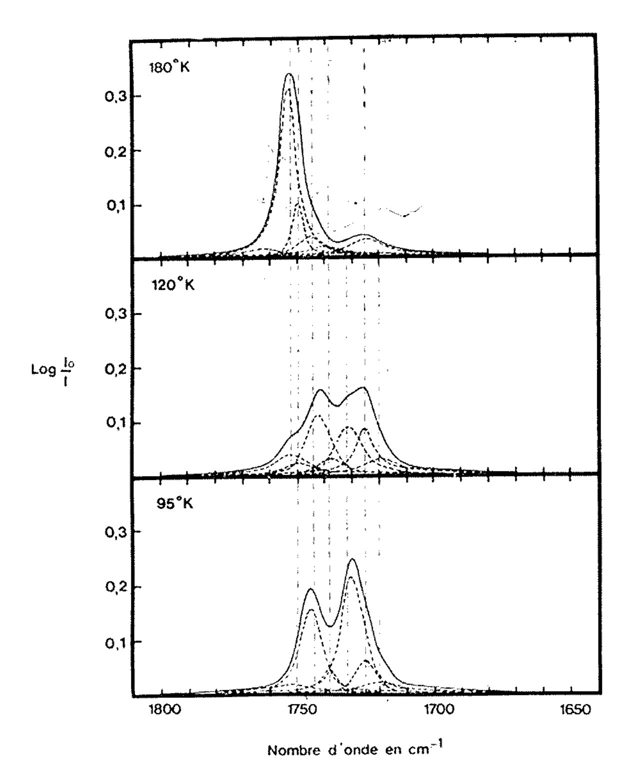


Fig. 2. — Décomposition graphique de l'absorption de la cyclopentanone étudiée dans le mélange IP-MCP 2:1, à 180, 120 et 95 K.

jusqu'à amener la disparition des premières et même faire apparaître de nouvelles bandes à des fréquences encore plus basses (*fig.* 2 et tableau II).

Ces résultats confirment l'invariance des fréquences en fonction des conditions expérimentales ainsi que leur équidistance.

TABLEAU II

Variation de l'intensité des composantes de l'absorption en fonction de la température T.

Les fréquences ν et les coefficients d'absorption intégrés A sont indiqués à chaque température pour les différentes composantes *a*, *b*, *c*, ... etc.

Cyclopentanone

T	A_t	ν_a	A_a	ν_b	A_b	ν_c	A_c	ν_d	A_d	ν_e	A_e	ν_f	A_f	ν_g	A_g	ν_h	A_h
295	9,9	1764	1,2	1756	5,3	1752	1,1	1746	1	–	–	–	–	1728	1,2	–	–
180	11,1	1762	0,4	1753	5,7	1749	1,5	1745	1	1740	0,5	–	–	1726	1,2	–	–
150	11,6			1753	4,1	1749	4,3	1744	0,8	1740	0,5	–	–	1726	1,9	–	–
120	11,4			1752	1,7	1748	0,8	1744	2,8	1739	1	1731	2,2	1725	2	1720	0,9
95	12,8			1751	0,6	–	–	1744	4	1739	1,3	1730	4	1726	1,9	1720	1

Discussion. — La résolution des spectres et les variations d'état physique nous ont donc permis d'observer que, dans tous les cas étudiés, l'absorption est extrêmement complexe et résulte de la superposition de multiples composantes. Chaque courbe d'absorption apparait ainsi comme l'intégration d'une séquence de bandes dont l'intensité et la limite d'observation dépendent des paramètres affectant l'état de la solution.

Ce phénomène est favorisé par l'augmentation de la polarité ou de la polarisabilité des molécules entourant le carbonyle et par la diminution de l'amplitude des mouvements des molécules. Les fréquences de vibration de valence étant, d'une façon générale, abaissées lorsque le vibrateur est perturbé par interaction avec un autre atome ou groupe d'atomes, il semble vraisemblable que le phénomène que nous observons soit la conséquence d'interactions électrostatiques intermoléculaires.

Sous l'effet des forces d'induction et des forces d'orientation, dont la contribution respective peut être discutée en fonction des conditions expérimentales, les molécules tendent à se grouper de façon telle que l'interaction devienne maximum. Nous avons observé que l'absorption de l'acétone dissoute dans le mélange isopentane-méthylcyclopentane n'est plus modifiée de façon sensible entre 120 et 95 K; il semble dans ce cas qu'on ait atteint l'état d'interaction maximum pour lequel la température cesse d'intervenir.

La perturbation causée par ces interactions intermoléculaires a pour effet de scinder le niveau fondamental en une série de valeurs d'énergie, faisant ainsi apparaître une structure fine. La régularité des intervalles entre les bandes et l'existence d'une limite montrent qu'on est en présence d'un quantification des paramètres géométriques.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 87,
U. E. R. Biomédicale des Saints-Pères,
45, *rue des Saints-Pères,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Généralisation de la loi de Wert et Marx, et fréquence de vibration des atomes en solution interstitielle dans un réseau cubique centré* [1]. Note (*) de MM. **Jacques Gouzou**, **Jean Wegria** et **Louis Habraken**, présentée par M. Georges Chaudron.

On propose une expression généralisée de la loi de Wert et Marx, reliant l'énergie d'activation du saut de Snoek à la température du maximum du pic de frottement intérieur. L'utilisation de cette expression conduit à la conclusion que la fréquence de vibration des atomes en solution interstitielle dans un réseau cubique centré est voisine de $1{,}95.10^{14}$ Hz.

On sait que les atomes en solution interstitielle dans un réseau cubique centré peuvent se déplacer sous l'action d'une sollicitation mécanique. Ce déplacement, qui donne lieu à un pic de frottement intérieur appelé pic de Snoek, est activé thermiquement. Si une énergie W est nécessaire pour faire passer un atome interstitiel d'un site octaédrique à un autre immédiatement voisin, le nombre p de sauts réussis par unité de temps est

$$p = 2\,\nu \exp\left(-\frac{W}{k\,T}\right), \tag{1}$$

où ν est la fréquence de vibration de l'atome interstitiel, et k la constante de Boltzmann; le facteur 2 tient compte de ce que le saut peut se faire à chaque demi-période. L'utilisation de cette relation de base conduit à l'équation suivante pour le pic de Snoek [2] :

$$Q^{-1} = \frac{\Delta}{1+\exp\left(-\frac{\pi}{\omega\tau}\right)}\,\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\,\tau^2}, \tag{2}$$

où Q^{-1} est la hauteur du pic à la température T, Δ la force de relaxation, ω la pulsation de la déformation imposée au matériau et τ le temps de relaxation à la température T (c'est-à-dire l'inverse de p). Le maximum du pic correspond à

$$\omega\tau = 0{,}90122 \tag{3}$$

et la température T_m correspondant à ce maximum est donnée par

$$T_m = \frac{W}{k\ln\left(\frac{1{,}80244\,\nu}{\omega}\right)}. \tag{4}$$

Cette relation montre que la température du pic est proportionnelle à l'énergie d'activation W, pour autant qu'on compare entre eux des pics de Snoek enregistrés dans les mêmes conditions (ω constant), et correspondant à une seule et même fréquence de vibration de l'atome en solution

interstitielle (ν constant). Cette relation n'est autre que la loi de Wert et Marx ([3]), écrite ici sous une forme qui permet de l'utiliser pour toute fréquence d'essai.

La relation (4) permet de calculer la fréquence de vibration ν des atomes interstitiels à la température du maximum d'amortissement, si l'on connaît d'une manière précise la température T_m et l'énergie d'activation W. Le tableau I résume les résultats obtenus pour divers sauts de Snoek dans des métaux de structure cubique centrée. La valeur moyenne de ce tableau correspond à $\nu = 1{,}95.10^{14}$ Hz. On notera que cette fréquence est plus élevée que la fréquence de vibration des atomes du réseau de base, laquelle est de l'ordre de 10^{13} Hz.

TABLEAU I

Fréquences de vibration d'atomes interstitiels (10^{14} Hz)

Métal de base	Atome interstitiel: Carbone	Azote	Oxygène
Vanadium [([4]), ([5])]	0,75	2,78	4,14 / 3,73
Niobium [([5]), ([6])]	1,45	1,46 / 1,43	1,40 / 1,15
Tantale [([5]), ([7])]	1,31	0,71	1,17
Fer [([8]), ([9]), ([10])]	1,41	1,15	–
	4,17	1,03	–
	3,76	2,09	–

TABLEAU II

Fréquences de vibration calculées à partir de pics autres que le pic de Snoek

Nature du pic	ν (Hz)
Pic de Köster dû à l'hydrogène dans le fer ([11])	$5{,}99.10^{11}$
Pic de Köster dû au carbone dans le fer ([12])	$2{,}48.10^{12}$
Pic de joints de grains dans le zinc ([13])	$2{,}90.10^{7}$

La relation (4) peut s'écrire, en tenant compte de la valeur de ν trouvée ci-dessus :

$$W = 1{,}381.10^{-23}\,(33{,}493 - \ln \omega)\,T_m, \tag{5}$$

où W est exprimé en joules. Cette nouvelle relation correspond à une loi linéaire qui passe par l'origine, mais dont le coefficient angulaire varie avec la fréquence. Pour une fréquence de 1 Hz, cette relation devient

$$W = 4{,}372.10^{-22}\,T_m. \tag{6}$$

En comparant les fréquences groupées dans le tableau I, qui diffèrent relativement peu les unes des autres, on comprend pourquoi le loi de Wert et Marx n'est strictement valable que dans le cas de sauts de Snoek

en structure cubique centrée. Le tableau II groupe des valeurs de ν obtenues en appliquant la relation (4) à des pics de frottement intérieur dans lesquels les agents mobiles ne sont pas des atomes interstitiels. Les fréquences de vibration obtenues dans ce cas sont nettement différentes de celles qui caractérisent les sauts de Snoek dans la structure cubique centrée. Si l'on tient compte de l'ordre de grandeur de ces différences et de l'importance du facteur ν, il n'est pas surprenant que la loi de Wert et Marx ne s'applique pas à tous les pics de frottement intérieur.

(*) Séance du 25 septembre 1972.
(1) Recherches exécutées sous les auspices de l'I.R.S.I.A.
(2) J. Gouzou, J. Wegria et L. Habraken, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1052.
(3) C. Wert et J. Marx, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 113.
(4) R. W. Powers et M. V. Doyle, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 643.
(5) Z. C. Szkopiak, *Anelastic effects due to point defects in solids*, Comm. au Colloque « Effets d'anélasticité dus aux défauts et transformations de phases dans les solides » (Lausanne, juin 1970).
(6) M. S. Ahmad et Z. C. Szkopiak, *J. Phys. Chem. Solids*, 31, 1970, p. 1799.
(7) R. W. Powers et M. V. Doyle, *Acta Met.*, 4, 1956, p. 233.
(8) A. E. Lord et D. N. Beshers, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 1659.
(9) C. Wert, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 601.
(10) P. N. Richards et K. V. Barratt, *J. Iron St. Inst.*, 204, 1966, p. 380.
(11) R. Gibala, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1574.
(12) B. N. Agarwala, *Damping in deformed iron containing interstitial impurities* (*Thèse Doctorat*, Columbia University, 1968).
(13) J. Wegria, J. Gouzou et L. Habraken, *C. N. R. M. Met. Rep.* 25, 1970, p. 45.

Centre de Recherches métallurgiques,
Abbaye du Val Benoit,
B-4000, *Liège, Belgique.*

MÉTALLURGIE. — *Étude des martensites α′ et α″ des alliages titane-niobium.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Morniroli** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les alliages contenant de 5 à 43 % en poids de niobium ont été élaborés sous atmosphère d'hélium purifié dans un four à induction à partir de niobium et de titane à 99,9 %. On a vérifié, par analyse ponctuelle à la microsonde, que les lingotins de 5 g sont homogènes; leur teneur en oxygène est de l'ordre de 200.10^{-6} et celle en azote de 20.10^{-6}.

De petites plaquettes subissent un traitement thermique de 2 h à 900°C, sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} Torr, puis sont refroidies de trois façons différentes :

— par trempe à l'eau sous vide grâce à un dispositif que nous avons mis au point;

— par refroidissement rapide équivalent à un refroidissement par un gaz;

— par refroidissement lent.

Le mode de refroidissement a une influence considérable sur la structure des alliages. Toutefois, les alliages contenant jusqu'à 20 % de niobium possèdent, quelle que soit la vitesse de refroidissement, une structure biphasée constituée de martensite α′ et de phase β résiduelle. La martensite α′ a une structure hexagonale compacte dont les paramètres

$$a = 2,97 \pm 0,01 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad c = 4,70 \pm 0,01 \text{ Å}$$

sont pratiquement insensibles à la teneur en niobium. Cette martensite a une morphologie d'aiguilles ou de lentilles de quelques microns, en relation d'orientation avec la matrice β :

$$[1\bar{2}10]_{\alpha'}//[111]_{\beta}, \qquad (0001)_{\alpha'}//(\bar{1}10)_{\beta}.$$

Il s'agit donc des relations de Burgers.

Lorsque la teneur en niobium est supérieure à 20 % en poids, la trempe à l'eau conduit à une nouvelle structure constituée d'une phase α″ et de phase β résiduelle. La proportion relative des deux phases dépend de la teneur en niobium. Pour des refroidissements plus lents, on peut mettre en évidence, dans les cristaux de phase β, de fins précipités de phase ω.

La martensite α″ cristallise dans le système orthorhombique et, en accord avec Brown ([1]), nous lui attribuons le groupe spatial C *mcm*. Cette structure est, en fait, pseudo-hexagonale et la déformation du réseau dépend fortement de la teneur en niobium de l'alliage (*fig.* 1).

Sa maille contient quatre atomes en positions particulières :

$$4\,(c)\,mm \begin{cases} 0,\ y,\ \frac{1}{4};\quad \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}+y,\ \frac{1}{4}; \\ 0,\ \bar{y},\ \frac{3}{4};\quad \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}-y,\ \frac{3}{4}. \end{cases}$$

A partir de mesures d'intensité de réflexions sélectives obtenues sur des diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons polycristallins massifs, nous avons déterminé le paramètre y. Afin de nous affranchir des effets d'orientations préférentielles, nous avons étudié les rapports

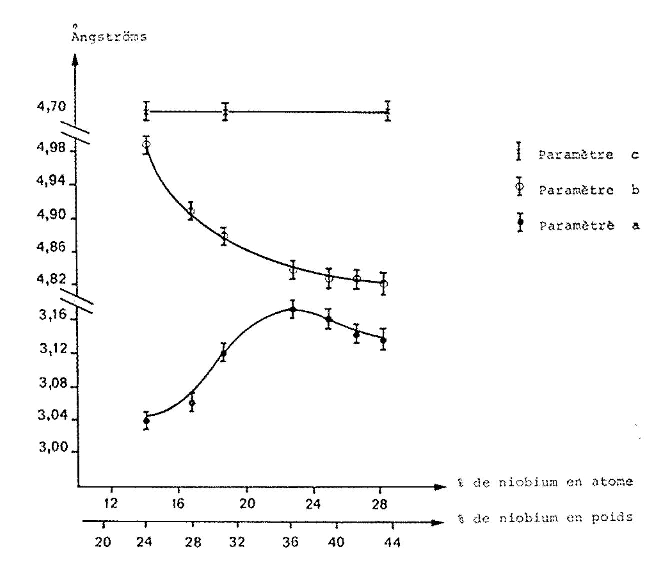


Fig. 1. — Valeurs des paramètres a, b et c de la martensite α'' en fonction de la teneur en niobium.

Fig. 2. — Micrographie électronique d'un alliage titane-niobium contenant 24 % de niobium refroidi rapidement depuis 900°C. Présence d'aiguilles de martensite α''.

d'intensité de réflexions d'ordre multiple qui, compte tenu de la géométrie du montage expérimental, sont indépendants de ces effets d'orientation (2).

L'analyse des divers rapports expérimentaux nous conduit à proposer pour y la valeur 0,19 assez proche de celles proposées par Brown (1) et Hanson (3) respectivement dans le cas des alliages Ti-Nb et Zr-Th, mais éloignée de la valeur 0,25 donnée par Moreen (4) dans le cas des alliages Ti-W. Ce dernier auteur a déduit y à partir d'une interprétation erronée d'un diagramme de diffraction des électrons de Williams et Hickman (5); il n'a pas tenu compte du phénomène de double diffraction.

La figure 2 montre la morphologie de cette martensite qui possède avec la phase β les relations d'orientation :

$$(001)_{\alpha''} // (1\bar{1}0)_{\beta}, \qquad (100)_{\alpha''} \text{ à } 3^{\circ} \ (001)_{\beta}.$$

Ces relations d'orientation montrent que la martensite α'' s'oriente, en fait, de la même façon que la martensite α' par rapport à la matrice β. Le mécanisme de transformation martensitique proposé par Burgers s'applique donc aussi bien à la phase α'' qu'à la phase α'.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) A. R. Brown, D. Clark, J. Eastabrook et K. S. Jepson, *Nature*, Londres, 201, 1964, p. 914-915.
(2) C. Frantz, *Thèse*, Nancy, 1970.
(3) C. G. Hanson, V. G. Rivlin et B. A. Hatt, *J. Nucl. Mat.*, 12, n° 1, 1964, p. 83-93.
(4) H. A. Moreen, *Metallurgical Trans.*, 2, 1971, p. 2953.
(5) J. C. Williams et B. S. Hickman, *Metallurgical Trans.*, 1, 1972, p. 2648.

Laboratoire de Métallurgie,
Groupe Génie métallurgique,
associé au C. N. R. S. sous le n° 159,
E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt,
54000 *Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la réactivité chimique de la fonction amine tertiaire engagée dans un copolymère ou dans une petite molécule.* Note (*) de Mme **Joëlle Morcellet-Sauvage** et M. **Claude Loucheux**, présentée par M. Georges Champetier.

La fonction amine tertiaire dans la famille des vinyl pyridines a été étudiée sur des copolymères vinylpyridine/styrolène à faible teneur en vinyl pyridine et sur les analogues de petite masse. Les réactivités mesurées sont les mêmes sauf dans le cas du motif vinyl-2 pyridine.

Nous avons choisi d'étudier la réactivité du groupe amine tertiaire dans les motifs de répétition provenant des monomères vinyl-2 pyridine, vinyl-4 pyridine et méthyl-2 vinyl-5 pyridine. Les petites molécules analogues pouvant servir de modèles sont respectivement l'éthyl-2 pyridine (E 2 P), l'éthyl-4 pyridine (E 4 P) et la méthyl-2 éthyl 5 pyridine (M 2 E 5 P). Pour pouvoir étudier le comportement du groupe réactif lorsqu'il est isolé dans un chaîne macromoléculaire, nous avons préparé des copolymères de styrolène et de chacun des trois monomères cités plus haut, en choisissant les conditions expérimentales de façon que le rapport des motifs vinylpyridines incorporés au nombre total des motifs de la chaîne des copolymères ne dépasse pas 20 %. Le styrolène a été choisi comme comonomère parce que son encombrement stérique sur la chaîne macromoléculaire est très peu différent de celui des groupes vinylpyridine que nous voulons étudier.

Ensuite nous avons étudié la quaternisation par le bromure de butyle des copolymères obtenus et des analogues de petite masse moléculaire.

1. Préparation des copolymères. — Toutes les copolymérisations ont été effectuées en ampoules scellées, en absence d'air et en masse. Les monomères (« Fluka ») étaient préalablement distillés sous pression réduite. L'amorceur utilisé était l'azoisobutyronitrile à des concentrations de l'ordre de 0,2 %. La température de copolymérisation était fixée à 60°C et les taux de conversion finaux étaient toujours inférieurs à 10 %.

Tableau I

Copolymère..........	V 2 P/ST	V 4 P/ST	M 2 V 5 P/ST
% vinylpyridine.....	17	19	15

La composition des copolymères obtenus a été déterminée par dosage potentiométrique de la fonction amine tertiaire dans un mélange de solvants non aqueux [1]. Le tableau I donne la composition des trois copolymères préparés, exprimée en moles de motifs pyridines pour 100 motifs.

2. ÉTUDE DE LA QUATERNISATION DE LA FONCTION AMINE TERTIAIRE. — La réaction de quaternisation de la fonction amine tertiaire par le bromure de butyle a été étudiée en solution dans le tétraméthylènesulfone à la

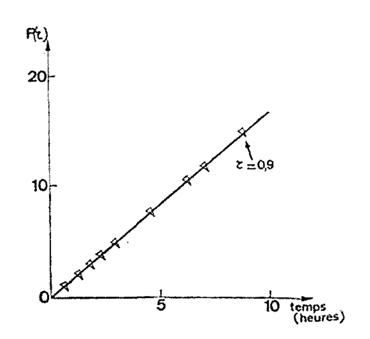


Fig. 1. — Quaternisation de la E 4 P.

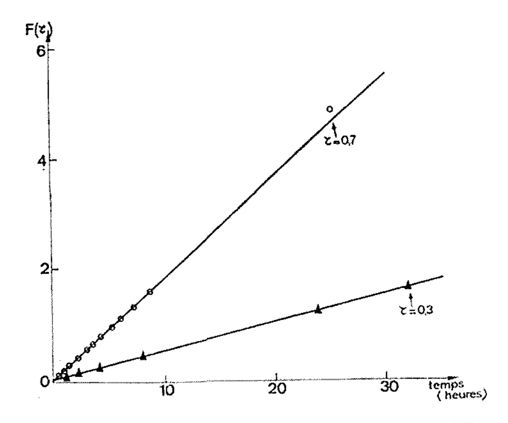


Fig. 2. — Quaternisation des analogues : O M 2 E 5 P; ▲ E 2 P.

température de 70°C. Ce solvant présente trois avantages intéressants : tous les réactifs y sont solubles, la constante diélectrique est élevée et la réaction étudiée est favorisée, aucune réaction parasite ne s'y produit.

Les résultats ont été interprétés en faisant l'hypothèse d'une réaction d'ordre deux. Dans ces conditions, si l'on appelle :

τ, taux de réaction au temps t;

a, concentration molaire du bromure de butyle au temps zéro;

b, concentration molaire exprimée en motifs vinylpyridine, au temps zéro;

k, constante de vitesse.

La fonction F (τ) doit être linéaire selon la relation

$$F(\tau) = \frac{1}{a-b} \operatorname{Ln} \frac{1 - \frac{b}{a}\tau}{1-\tau} = kt.$$

a. Quaternisation des analogues. — La fonction F (τ) est linéaire jusqu'à la fin de la réaction. Les figures 1 et 2 représentent les courbes obtenues pour les trois analogues E 2 P, E 4 P et M 2 E 5 P.

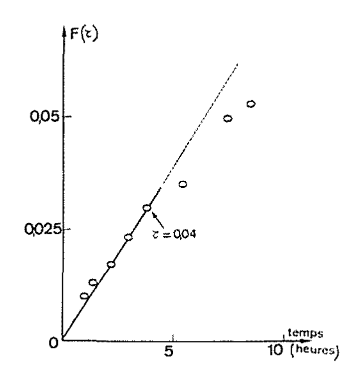


Fig. 3. — Quaternisation du copolymère V 2 P/ST.

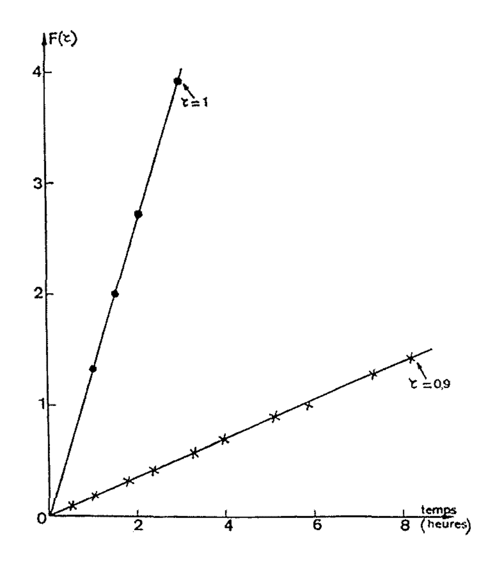


Fig. 4. — Quaternisation des copolymères : ● V 4 P/ST; × M 2 E 5 P/ST.

La constante de vitesse obtenue dépend de la concentration initiale *a* en bromure de butyle. Les constantes qui figurent au tableau II correspondent à la même valeur de *a*.

b. Quaternisation des copolymères. — La linéarité de la fonction F (τ) est respectée jusqu'à 100 % pour des copolymères V 4 P/ST, jusqu'à 85 % environ pour les copolymères M 2 V 5 P/ST jusqu'à 4 % environ pour les copolymères V 2 P/ST.

TABLEAU II

	E 2 P	M 2 E 5 P	E 4 P
k (l.mole^{-1}.mn^{-1}).......	$8,80.10^{-4}$	$35,8.10^{-4}$	$28,3.10^{-3}$

Les valeurs de la constante k ont été calculées sur la partie linéaire de la courbe F (τ). Elles sont données dans le tableau III et elles correspondent à la même concentration initiale en bromure de butyle que celle correspondant aux valeurs du tableau II.

TABLEAU III

	V 2 P/ST	M 2 V 5 P/ST	V 4 P/ST
k (l.mole^{-1}.mn^{-1}).........	$2,9.10^{-4}$	39.10^{-4}	$25,3.10^{-3}$

Les figures 3 et 4 représentent les fonctions F (τ) correspondantes.

3. DISCUSSION. — Dans le cas des fonctions amines tertiaires des motifs correspondant à la vinyl-4 pyridine et à la méthyl-2 vinyl-5 pyridine, il est évident que, aux erreurs d'expérience près, la réactivité de la fonction est la même que l'on ait affaire au copolymère ou à l'analogue. Donc lorsque le groupe réactif est isolé sur une chaîne macromoléculaire, sa réactivité est inchangée. Lorsque le groupe réactif n'est plus isolé, lors de la quaternisation de l'homo-poly (vinyl-4 pyridine) ou de l'homo-poly (méthyl-2 vinyl-5 pyridine) la constante de vitesse diminue [2].

Dans le cas du copolymère vinyl-2 pyridine/styrolène, l'accessibilité de la fonction amine tertiaire est très mauvaise et la constante de vitesse mesurée est beaucoup plus faible que celle de l'analogue. Nous n'expliquons pas pour le moment que la courbe F (τ) ne soit linéaire que pour de très faibles taux de réaction.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) TAKASHI TAMIKADO, *J. Polymer. Sci.*, 43, 1960, p. 489.
(2) J. SAUVAGE, *Thèse de 3e cycle*, juillet 1971.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Université des Sciences et Techniques de Lille, B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq, Nord.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Non-stœchiométrie de l'arsénotellurure de zirconium orthorhombique.* Note (*) de MM. **Alain Mosset** et **Yves Jeannin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude cristallographique des arsénochalcogénures de zirconium suggère l'existence d'une non-stœchiométrie pour ces composés. Ce résultat est vérifié dans le cas de l'arsénotellurure de zirconium orthorhombique pour lequel un large domaine homogène est mis en évidence.

En raison de l'existence de composés ternaires naturels analogues à l'arsénopyrite, et à la suite des travaux de Hahn ([1]) et Jellinek ([2]) sur les silico et germanochalcogénures de zirconium, l'étude des arsénochalcogénures de zirconium a été entreprise ([3]). Deux phases ont été isolées pour chaque système ternaire : une phase quadratique cristallisant comme PbFCl, et une phase orthorhombique. Les structures des arsénochalcogénures quadratiques et de l'arsénotellurure orthorhombique ont été résolues [([4]), ([5]), ([6])].

Pour tous ces composés, tant quadratiques qu'orthorhombique, l'occupation en chalcogène de certains sites est incomplète. De plus, on peut noter dans les clichés des produits préparés des déplacements de raies avec la composition des composés ternaires. Ces résultats suggèrent une non-stœchiométrie. Une telle remarque n'avait pas encore été faite car les composés cristallisant comme PbFCl étaient jusqu'à présent connus comme présentant une occupation totale des sites [([1]), ([2])]. C'est l'existence de cette non-stœchiométrie que nous avons vérifiée à propos de l'arsénotellurure orthorhombique.

Les éléments en poudre, pesés en proportions convenables, sont placés dans un godet d'alumine frittée, lui-même introduit à l'intérieur d'une ampoule de silice. La mise sous vide, avant scellement, est effectuée avec une pompe à vapeur de mercure associée à un piège à azote liquide. Un premier chauffage est réalisé à 500°C pendant une semaine. Le produit est ensuite refroidi lentement à la température ambiante, broyé, comprimé en pastille puis remis sous vide; ceci favorise l'homogénéisation lors du second traitement thermique de 7 jours à 1000°C.

Après le traitement thermique, pour chaque produit, un cliché de poudre permet de vérifier le caractère monophasé de la préparation. Le domaine I, couvert en faisant varier les rapports en atomes Te/As et non-métal/métal, n'a pas de signification physique. En effet, quelle que soit la quantité d'arsenic présente au départ, cet élément n'est jamais entièrement

consommé par la réaction. C'est pourquoi un léger gradient de température est appliqué, en fin de préparation, pour séparer l'arsenic non combiné.

Des analyses chimiques sont donc pratiquées systématiquement. Le composé subit un grillage oxydant et les différents oxydes formés sont pesés. L'analyse porte sur environ 100 mg de produit et se fait en trois temps. Dans un premier temps, la poudre est grillée à 1000°C dans un tube de silice pendant 12 h. Le tube est placé dans un fort gradient de température : 1000°C au fond du tube, 0°C à l'autre extrémité pour éviter toute perte d'anhydride arsénieux. La zircone reste au fond du tube, le dioxyde de tellure se dépose vers son milieu et l'anhydride arsénieux juste avant la partie refroidie. Les trois oxydes sont pesés ensemble dans le tube laboratoire. La deuxième opération consiste à éliminer l'anhydride arsénieux.

TABLEAU

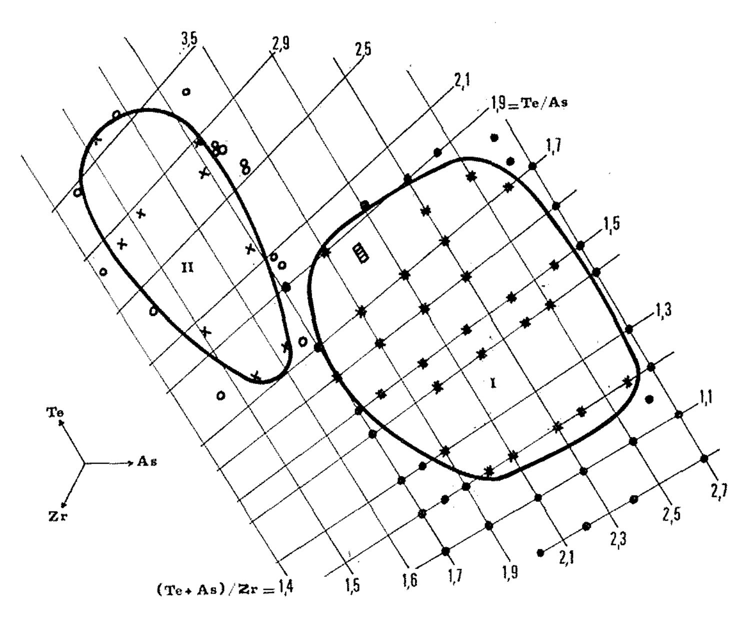
Te/As	Te + As/Zr	Phase secondaire	Te/As	Te + As/Zr	Phase secondaire
1,80 (7)	1,54 (3)	–	1,69 (2)	1,720 (10)	$ZrTe_2$
2,89 (3)	1,520 (6)	–	3,56 (2)	1,611 (9)	»
3,56 (3)	1,550 (5)	–	3,48 (3)	1,445 (10)	»
2,73 (2)	1,680 (4)	–	1,76 (3)	1,695 (11)	$ZrAs + ZrAs_2$
1,79 (2)	1,658 (8)	–	1,27 (2)	1,830 (7)	»
2,85 (2)	1,448 (7)	–	1,99 (3)	1,727 (13)	ZrTe
2,21 (2)	1,668 (8)	–	2,81 (3)	1,772 (11)	»
2,85 (3)	1,718 (10)	–	2,60 (2)	1,820 (10)	»
2,01 (2)	1,510 (6)	–	2,51 (3)	1,808 (13)	»
1,90 (2)	1,475 (10)	ZrAsTe Quad.	2,76 (3)	1,715 (13)	»
2,41 (2)	1,440 (6)	»	3,30 (2)	1,770 (10)	$ZrTe_3$
2,79 (2)	1,407 (9)	»	2,08 (2)	1,720 (10)	»
1,52 (1)	1,001 (5)	»	2,39 (2)	1,717 (9)	»
1,58 (1)	1,703 (5)	»	2,77 (2)	1,736 (9)	»

Pour cela, le tube est maintenu à 500°C pendant 3 jours sous courant d'air. Les deux oxydes restant, zircone et dioxyde de tellure, sont pesés ensemble. La quantité d'arsenic est obtenue par différence. La troisième opération consisterait à éliminer le dioxyde de tellure par chauffage à 1100°C sous courant d'air. Des clichés de poudre montrent que, malheureusement, la zircone obtenue est souillée par des traces de dioxyde de tellure. Pour surmonter cette difficulté, il faut effectuer un grillage de 3 jours, à 1100°C et sous courant d'air, sur un nouvel échantillon de 100 mg placé sur lit de zircone dans une nacelle de platine. Dans ces conditions, la zircone obtenue est pure. On peut ainsi atteindre la composition de la poudre avec une bonne précision (tableau).

La figure situe la phase non-stœchiométrique dans le diagramme ternaire Zr, As, Te. Comme prévu, elle est déplacée, par rapport aux compositions initiales, vers les régions pauvres en arsenic. Rappelons qu'il ne semble pas

possible de préparer des produits pour lesquels la totalité de l'arsenic entre en composition ; il s'agit probablement d'un impératif d'ordre thermodynamique lié à la pression partielle d'arsenic en équilibre avec le solide.

La composition du cristal étudié par rayons X ([5]) est à l'extérieur du domaine déterminé. Ceci peut s'expliquer par la présence d'iode dans l'enceinte réactionnelle, nécessaire lors de la préparation des cristaux ([7]);



Le domaine I correspond aux compositions avant la préparation. Les produits monophasés sont indiqués par des étoiles; les cercles noirs symbolisent les préparations biphasées.

Le domaine II regroupe les résultats des analyses. Les cercles blancs correspondent aux produits biphasés.

Le rectangle hachuré symbolise la composition du cristal étudié par rayons X, telle qu'elle résulte de l'étude cristallographique.

il n'est pas exclu que la présence d'une petite quantité de cet élément dans le solide ternaire en déplace les limites de phase.

L'enseignement de cette brève étude est que l'arsénotellurure de zirconium orthorhombique est un composé non-stœchiométrique ayant un large domaine d'existence. En effet, ce domaine s'inscrit dans le quadrilatère Te/As = 1,70, Te/As = 3,60, non-métal/métal = 1,45 et non-métal/métal = 1,72, rapports exprimés en atomes. Pour aller plus avant dans cette étude, il faudrait déterminer le type, ou les types, de défauts présents dans l'arsénotellurure de zirconium orthorhombique. Mais la situation est probablement complexe du fait du caractère ternaire d'une part, et semi-métallique d'autre part, du composé étudié. De plus,

l'étude cristallographique montre que l'occupation des sites n'est pas simple puisque l'un des sites est occupé statistiquement par les deux espèces non métalliques (5).

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) H. Onken, K. Vierheilig et H. Hahn, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 233, 1964, p. 267.
(2) A. J. Klein Haneveld et F. Jellinek, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 83, 1964, p. 776.
(3) J. C. Barthelat, Y. Jeannin et J. F. Rancurel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1756.
(4) J. C. Barthelat et Y. Jeannin, *J. Less-Common Met.*, 26, 1972, p. 273.
(5) A. Mosset et Y. Jeannin, *J. Less-Common Met.*, 26, 1972, p. 285.
(6) A. Mosset et Y. Jeannin, *J. Sol. St. Chem.* (sous presse).
(7) H. Schäfer et W. Fuhr, *J. Less-Common Met.*, 8, 1965, p. 375.

U. E. R. de Chimie inorganique
et Laboratoire
associé au C. N. R. S. n° 160,
Université Paul Sabatier,
31077 *Toulouse-Cedex, Haute-Garonne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure de l'amidoaluminate* $CaAl_2(NH_2)_8$, NH_3. Note (*) de MM. **Pierre Palvadeau**, **Mickael Drew**, **Glyn Charlesworth** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'amidoaluminate $CaAl_2(NH_2)_8$, NH_3 présente une maille monoclinique

(a = 10,189 Å; b = 9,897 Å; c = 12,151 Å et β = 98°36′),

le groupe spatial est I 2/c, Z = 4. La structure est construite sur des tétraèdres $[Al(NH_2)_4^-]$ et des ions Ca^{++}. Les molécules NH_3 occupent le même type de position que les ions Ca^{++}. L'unité structurale avec $BaAl_2(NH_2)_8$ et $SrAl_2(NH_2)_8$ d'une part, $CsAl(NH_2)_4$ d'autre part, est soulignée.

L'amidoaluminate $CaAl(NH_2)_5$ dont nous avons signalé antérieurement l'obtention [1] mène par réactions acido-basiques au sein de l'ammoniac liquide à une série de nouveaux dérivés, $Ca_3Al_5(NH_2)_{21}$, $Ca_4Al_7(NH_2)_{29}$ et $CaAl_2(NH_2)_8$, NH_3 correspondant à un appauvrissement progressif en calcium (le rapport Al/Ca passe de la valeur 1 à 1,66, puis 1,75 et 2).

TABLEAU I

Coordonnées réduites

Atome	X	Y	Z
Ca	0,000	0,1650 (2)	0,75
Al	0,2378 (2)	0,2783 (2)	—0,0553 (1)
N_1	0,3926 (4)	0,3680 (5)	—0,0755 (4)
N_2	0,2095 (6)	0,2368 (9)	0,0867 (5)
N_3	0,2282 (5)	0,1177 (6)	—0,1348 (5)
N_4	0,0945 (5)	0,3753 (6)	—0,1254 (5)
N_5	0,00	0,1001 (7)	0,25
H_{11}	0,387 (6)	0,457 (7)	—0,081 (5)
H_{12} (*)	0,475	0,325	0,025
H_{21}	0,245 (8)	0,165 (7)	0,155 (7)
H_{22}	0,209 (10)	0,287 (9)	0,124 (8)
H_{31}	0,278 (9)	0,104 (8)	—0,172 (7)
H_{32}	0,208 (7)	0,047 (7)	—0,098 (5)
H_{41}	0,044 (7)	0,398 (7)	—0,089 (5)
H_{42}	0,100 (6)	0,444 (7)	—0,160 (5)

(*) H_{12} n'a pas été affiné.

Des échantillons monocristallins de bonne qualité ont été obtenus pour le terme ultime $CaAl_2(NH_2)_8$, NH_3 ce qui a autorisé une détermination structurale complète.

$CaAl_2(NH_2)_8$, NH_3 possède une symétrie monoclinique avec pour paramètres a = 10,189 (9) Å; b = 9,897 (11) Å; c = 12,151 (12) Å et β = 98°36′ (9). Il y a quatre groupements formulaires par maille (d = 1,31)

et le groupe spatial est $I\,2/c$ (sont présentes les réflexions hkl, telles que $h + k + l = 2\,n$ et les réflexions $h\,0\,l$ avec $h = 2\,n$).

1107 réflexions indépendantes ont été enregistrées sur diffractomètre « General Electric » semi-automatique, dans le domaine $2\,\theta < 50°$ (λ K_α de Mo)

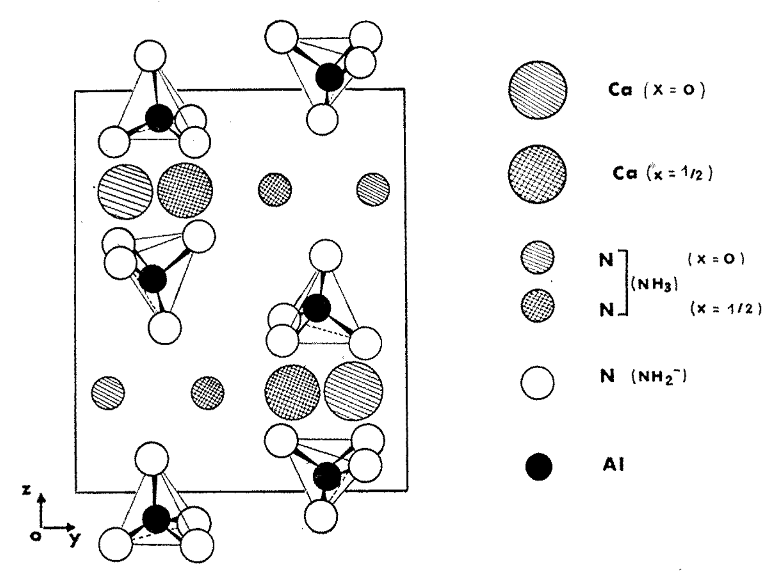


Fig. 1

sur la base de balayages de 4° en $2\,\theta$ pendant 10 s. La déviation standard $\sigma(I) = [I + E + 0{,}03\,I^2]^{1/2}$, où E est le fond continu, permet de ne retenir que 696 réflexions significatives $[I > 2\,\sigma(I)]$.

TABLEAU II

Facteurs de température ($\beta \times 10^2$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ca	0,10227	0,18065	0,19249	0	0,001517	0
Al	0,09692	0,19297	0,16525	—0,01263	0,001517	—0,00051
N_1	0,12849	0,19297	0,20730	—0,01607	0,002206	—0,00074
N_2	0,29809	0,31614	0,21915	—0,06431	0,004413	—0,00074
N_3	0,13876	0,18065	0,25469	—0,00459	0,002206	0,00049
N_4	0,1182	0,21350	0,32576	0,00148	0,001655	0,00074
N_5	0,17988	0,19249	0,29022	0	0,001379	0

H_{11} : 3,15 H_{12} : 6,2 H_{21} : 6,3 H_{22} : 6,3
H_{31} : 6,3 H_{32} : 3,9 H_{41} : 3,9 H_{42} : 3,1

La structure a été réalisée sur la base de synthèses de Fourier et de Patterson. L'affinement des paramètres atomiques et des facteurs de température anisotropes des atomes lourds mène à un facteur de relia-

bilité R = 0,052; une Fourier différence donne les positions des 8 atomes d'hydrogène appartenant aux anions (tableau I : positions atomiques). Le tableau II rend compte des facteurs de température anisotropes pour Al, Ca et N, isotropes pour l'hydrogène anionique.

La figure 1 donne la projection sur le plan y O z de la structure qui apparaît comme construite sur la base de tétraèdres $[Al(NH_2)_4]^-$ et d'ions Ca^{++}. Le rapprochement avec le type $CsAl(NH_2)_4$ est évident [2] : la différence porte sur l'occupation par le calcium d'une sur deux des positions cationiques. Dans $SrAl_2(NH_2)_8$ et $BaAl_2(NH_2)_8$ (en fait Sr ou $Ba[Al(NH_2)_4]_2$), surstructures de $CsAl(NH_2)_4$, l'autre position cationique demeurait vide [5], ici elle est occupée par l'ammoniac de cristallisation. L'impossibilité de localiser les hydrogènes de la molécule NH_3 peut correspondre à une rotation de ces atomes d'hydrogène autour de l'axe —Ca—N—Ca....

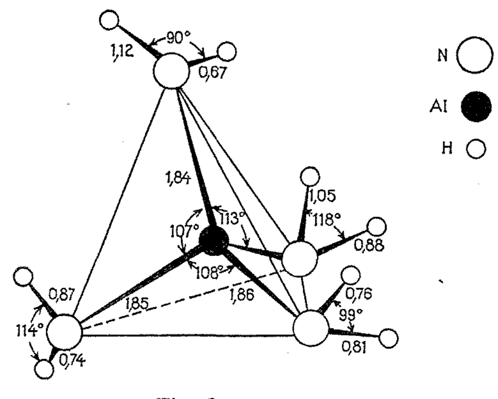


Fig. 2

La figure 2 fait apparaître angles et distances dans le tétraèdre $[Al(NH_2)_4]^-$: les valeurs sont en parfait accord avec les résultats obtenus sur les amidoaluminates alcalins [3] et ceux mentionnés par Juza et Jacobs pour l'ion $(NH_2)^-$ dans l'amidure $Mg(NH_2)_2$ [4]. Toutefois, ici le groupement $Al—NH_2$ n'est pas plan, le tableau III rend compte des cotes des atomes d'azote par rapport au plan formé par l'aluminium et les deux hydrogènes dans chaque groupement $Al—NH_2$.

TABLEAU III

Atome	Plan	Écart (Å)	Atome	Plan	Écart (Å)
N_1	H_{11}–Al–H_{12}	0,25	N_3	H_{31}–Al–H_{32}	0,20
N_2	H_{21}–Al–H_{22}	0,20	N_4	H_{41}–Al–H_{42}	—0,26

L'ensemble des résultats portant sur la série des amidoaluminates dénote un modèle structural apparenté à celui des orthosilicates : tétraèdres et ions alcalins, pouvant s'équilibrer seuls dans les amidoaluminates alcalins (les édifices les plus symétriques correspondant alors aux alcalins les plus lourds) et dans Ba et Sr $[Al(NH_2)_4]_2$, mais pouvant accepter de façon interstitielle des ions M^+ et NH_2^- supplémentaires [dans $Na_2Al(NH_2)_5$] ou de l'ammoniac de cristallisation comme ici dans $Ca(Al(NH_2)_4]_2$, NH_3.

(*) Séance du 25 septembre 1972.

(1) P. Palvadeau, A.-M. Trelohan et J. Rouxel, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 126-128.
(2) R. Brec, P. Molinie, P. Herpin et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(3) R. Brec, P. Palvadeau et P. Herpin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 266-268.
(4) H. Jacobs, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 382, n° 2, 1971, p. 97-109.
(5) J. Rouxel et P. Palvadeau, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 63-65.

P. P. et J. R. :
Laboratoire de Chimie minérale A,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex;*

M. D. et G. C. :
Department of Chemistry,
The University Whiteknights,
Reading RG 62 AD,
England.

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractérisation d'un nouveau chlorobéryllate de nitrosonium*, $NOBe_2Cl_5$. Note (*) de MM. **John MacCordick** et **Raymond Rohmer**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système réactionnel $BeCl_2$-NOCl par thermogravimétrie, spectroscopie infrarouge et diffraction des rayons X permet de mettre en évidence un composé nouveau $NOBe_2Cl_5$, analogue de $TlBe_2Cl_5$, mais de structure cristalline différente de celui-ci. Le pentachlorodibéryllate de nitrosonium est obtenu par décomposition thermique jusqu'à 140°C de $(NO)_2BeCl_4$, produit de l'action directe de NOCl sur le chlorure de béryllium anhydre.

Introduction. — Dans une étude récente ([1]) de la réaction du chlorure de nitrosyle avec le dichlorure de béryllium anhydre, nous avons obtenu le composé $BeCl_2$, 2 NOCl, à notre connaissance le premier complexe d'addition de NOCl qui comporte un atome du groupe des éléments alcalinoterreux. Le caractère ionique ([1]) de ce complexe permet de le formuler comme tétrachlorobéryllate de nitrosonium, $(NO)_2BeCl_4$, et ainsi de le classer parmi les composés du type $M^I_2BeCl_4$ (M^I = Li, Na, Tl^I) identifiés par Schmidt ([2]) à partir des diagrammes de phase des mélanges $M^ICl/BeCl_2$.

L'analyse thermogravimétrique de $(NO)_2BeCl_4$ entre 20 et 350°C confirme la dissociation aisée du complexe et la perte globale de 2 molécules de NOCl, mais la courbe enregistrée indique entre 75 et 180°C la formation d'une nouvelle phase correspondant à la composition $(BeCl_2)_2$, NOCl. Nous avons entrepris dans ce travail d'isoler et de caractériser ce corps, afin de le comparer avec le produit initial relativement instable, $BeCl_2$, 2 NOCl.

Décomposition thermique de $(NO)_2BeCl_4$. — La courbe thermogravimétrique entre 50 et 300°C de $(NO)_2BeCl_4$ *fraîchement isolé* est représentée par la figure 1. Le palier A correspond à une teneur de 0,5 mole de NOCl par mole de $BeCl_2$ et, donc, à la perte de 3/4 du chlorure de nitrosyle combiné dans le complexe de départ, $BeCl_2$, 2 NOCl. L'analyse élémentaire du solide blanc isolé en arrêtant le chauffage vers le milieu du palier, c'est-à-dire à 140°C, confirme la composition prévue : $(BeCl_2)_2$, NOCl, calculé %, Be 8,00; Cl 78,68; trouvé %, Be 8,11; Cl 77,6. L'existence de cette phase sous forme d'un composé unique est démontrée à l'aide de son spectre infrarouge et de son cliché de diffraction des rayons X.

Spectres infrarouges. — Les bandes d'absorption infrarouge dans le domaine spectral 1700-2 300 cm^{-1} de différents échantillons du chlorobéryllate pris au cours de la décomposition entre 20 et 140°C présentent une évolution caractéristique de la transformation progressive du

complexe 1 : 2, $BeCl_2$, 2 NOCl, en 2 : 1, $(BeCl_2)_2$, NOCl (*fig.* 2). On observe que l'intensité de la bande large vers 2 170 cm^{-1}, attribuée à $\nu(NO^+)$ dans $(NO)_2BeCl_4$ [1] (*fig.* 2 *a*), diminue au fur et à mesure que la température de chauffage de l'échantillon est augmentée. Inversement, la bande fine à 2 227 cm^{-1} devient prédominante et atteint son intensité maximale aux températures correspondant au niveau du palier A du thermogramme (*fig.* 1). Cette bande, qui se trouve également dans le domaine

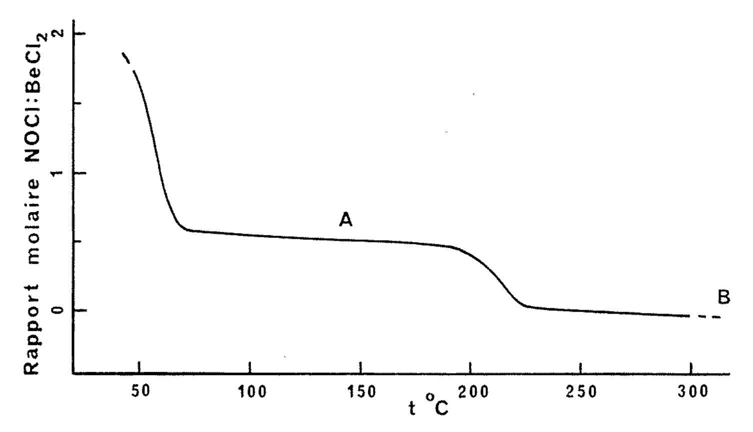


Fig. 1. — Décomposition thermique sous azote de $(NO)_2BeCl_4$ entre 50 et 300°C. Phase A : $(BeCl_2)_2$, NOCl; Phase B : $BeCl_2$. Vitesse de chauffe : 50°/h.

spectral admis pour le cation nitrosonium [3], est assignée à $\nu(NO^+)$ dans le composé 2 : 1 et permet de formuler ce dernier comme pentachlorodibéryllate, $NOBe_2Cl_5$. D'après le spectre de la figure 2 *a*, ce composé est déjà présent en faible concentration dans le tétrachlorobéryllate et provient de la décomposition partielle de $(NO)_2BeCl_4$ à 20°C.

TABLEAU

Diagramme Debye-Scherrer de $NOBe_2Cl_5$

d_{mes} (Å)	I (%)	d_{mes} (Å)	I (%)	d_{mes} (Å)	I (%)
8,34	10	2,199	< 5	1,446	30
5,09	20	2,081	25	1,413	< 5
4,34	5	2,017	25	1,387	5
4,17	25	1,926	5	1,344	5
3,60	10	1,877	< 5	1,316	15
3,30	25	1,802	5	1,299	10
2,942	65	1,743	< 5	1,255	10
2,773	100	1,698	55	1,235	< 5
2,551	20	1,664	10	1,223	< 5
2,440	15	1,571	25	1,201	10
2,396	25	1,508	< 5	1,189	10
2,279	5	1,472	5		

La bande à 1809 cm^{-1}, typique de nombreux chlorométallates de nitrosonium, est attribuable d'après Sharp et Thorley [3], soit à NO^+ coordiné à l'atome métallique, soit à NOCl provenant de la décomposition du complexe. La dernière interprétation nous semble applicable ici, étant

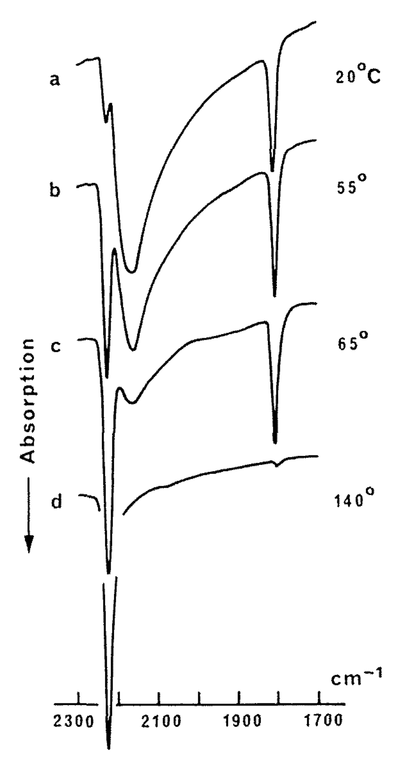


Fig. 2. — Spectres infrarouges des échantillons pris à différentes étapes de la décomposition thermique de $(NO)_2BeCl_4$.

donné le dégagement facile de NOCl dans le tétrachlorobéryllate et le fait qu'une solution fraîche de NOCl dans le nujol présente une bande à cette même fréquence. La disparition presque complète de cette bande dans le spectre de $NOBe_2Cl_5$ (*fig.* 2 *d*) est en accord avec la plus grande stabilité thermique de ce corps.

Étude cristallographique. — L'examen du diagramme de poudre de $NOBe_2Cl_5$, isolé à 140 et à 180°C, dans les conditions précisées montre qu'il s'agit d'une phase distincte, différente de $(NO)_2BeCl_4$ et du résidu thermogravimétrique récupéré à 360°C ($BeCl_2$).

On ne constate cependant pas une isotypie entre $NOBe_2Cl_5$ et $TlBe_2Cl_5$ [préparé par fusion du mélange stœchiométrique de $BeCl_2$ et TlCl sous azote, en tube scellé [2]], bien que les rayons ioniques des deux cations soient comparables [NO^+, 1,40 Å [3]; Tl^+, 1,47 Å [4]].

CONCLUSION. — La formation du pentachlorodibéryllate de nitrosonium à partir de la thermodécomposition du tétrachlorobéryllate peut être représentée par le schéma

$$2\,(NO)_2BeCl_4 \rightarrow 3\,NOCl + NOBe_2Cl_5.$$

Le caractère ionique proposé pour le pentachlorodibéryllate se justifie par la présence d'une bande attribuable à $\nu\,(NO^+)$ à 2 227 cm^{-1} dans le spectre infrarouge de ce complexe. Son identité chimique ressort des mesures thermogravimétriques, spectrométriques et cristallographiques.

On constate que les systèmes $NOCl-BeCl_2$ et $TlCl-BeCl_2$ se ressemblent en ce qu'ils conduisent tous les deux aux chloroanions $BeCl_4^=$ et $Be_2Cl_7^-$, l'anion pentachlorodibéryllate n'étant pas formé dans les réactions analogues de $BeCl_2$ avec les chlorures de métaux alcalins [2].

(*) Séance du 2 octobre.

(1) MACCORDICK, *Naturwissenschaften* (sous presse).
(2) J.-M. SCHMIDT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 39, 1926, p. 1686; *Ann. Chim.*, 11, 1929, p. 351.
(3) D. W. A. SHARP et J. THORLEY, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3557.
(4) *Handbook of Chemistry and Physics*, 49 th ed., Chem. Rubber Co., Cleveland, 1968-1969, p. F 153.

Laboratoire de Chimie minérale
et structurale
associé au C. N. R. S. n° 134,
Institut de Chimie,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67000 *Strasbourg,*
Bas-Rhin.

CHIMIE MINÉRALE. — *Relation entre la non-stœchiométrie et les propriétés électriques du système niobium-soufre à l'équilibre thermodynamique à* 1000°C. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Delmaire** et **Henri Le Brusq**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir des lois de variations isothermes de la composition chimique et des propriétés électriques en fonction de la pression partielle de soufre, les auteurs déterminent le type de conduction, la nature des défauts dus à l'écart à la stœchiométrie et leur mobilité.

La conduction du sulfure « $Nb_{2\pm x}S_3$ » passe du type p au type n vers les faibles pressions partielles de soufre.

Le système niobium-soufre a déjà fait l'objet de diverses études radiocristallographiques effectuées sur des échantillons trempés synthétisés à haute température en tube scellé [(1), (2)].

Nous avons repris l'étude de ce système à l'équilibre thermodynamique en déterminant les variations de la composition chimique et des propriétés électriques en fonction de la pression partielle de soufre directement à haute température selon une méthode mise au point au laboratoire (3).

La thermogravimétrie isotherme met en évidence deux phases dans l'échelle des pressions de soufre décroissantes (*fig.* 1 *a*) :

— une phase α' hexagonale ($a = 3{,}33$ Å ; $c = 17{,}89$ Å) [(1), (2)]; sa composition S/Nb varie à 1000°C de 2,03 pour $P_{S_2} = 10^{-0{,}90}$ atm à 1,85 pour $P_{S_2} = 10^{-3{,}75}$ atm, pression partielle de soufre correspondant à sa réduction ;

— une phase α'' hexagonale ($a = 3{,}31$ Å ; $c = 12{,}71$ Å) [(1), (2)]; son domaine d'homogénéité s'étend de S/Nb = 1,70 pour $P_{S_2} = 10^{-3{,}75}$ atm à S/Nb = 1,44 pour $P_{S_2} = 10^{-8{,}50}$ atm.

Cette phase α'' dérive du composé défini Nb_2S_3. En effet, la variation de l'écart à la stœchiométrie x de $Nb_{2\pm x}S_3$ suit deux lois distinctes (*fig.* 1 *b*) :

— de $P_{S_2} = 10^{-3{,}75}$ à $P_{S_2} = 10^{-7}$ atm, x est proportionnel à $P_{S_2}^{1/4}$;

— de $P_{S_2} = 10^{-7{,}75}$ à $P_{S_2} = 10^{-8{,}50}$ atm, x est proportionnel à $P_{S_2}^{-1/2{,}7}$.

Ces deux lois de variation sont retrouvées par la théorie de Kröger et Vink (4) en considérant des lacunes en niobium deux fois ionisées pour les compositions S/Nb > 1,5 et du niobium interstitiel une fois ionisé pour S/Nb < 1,5.

L'étude des propriétés électriques (résistance et effet Seebeck) met en évidence une transition type p-type n vers les faibles pressions de soufre.

Lors de cette transition, la résistance électrique passe par un maximum et l'effet Seebeck s'annule (*fig.* 1 *c* et 1 *d*).

Les propriétés électriques observées sont alors la résultante des propriétés électriques associées à chaque type de défauts [5]. Les courbes théoriques correspondant aux deux mécanismes envisagés ($1/R \propto P_{S_2}^{1/4}$ pour le type p

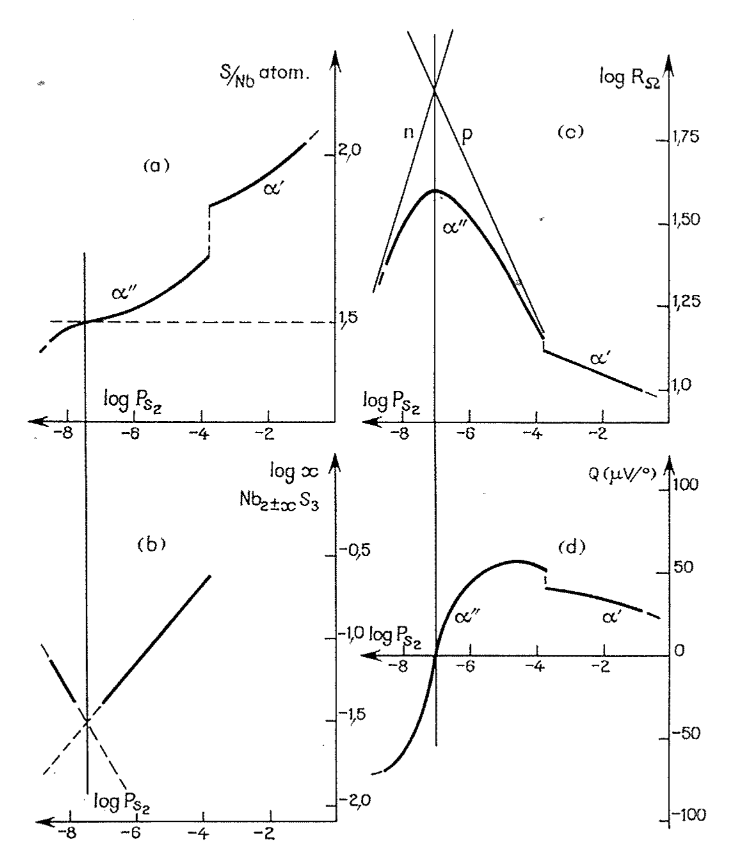


Fig. 1

Variations de la composition chimique et des propriétés électriques à 1000°C en fonction de la pression partielle de soufre.

(*a*) Variation du rapport S/Nb atomique.
(*b*) Variation de l'écart à la stœchiométrie x de $Nb_{2\pm x}S_3$;
(*c*) Variation de la résistance électrique : les courbes représentatives des mécanismes p et n purs sont portées en trait fin.
(*d*) Variation de l'effet Seebeck : au maximum de la résistance électrique correspond le zéro de l'effet Seebeck.

et $1/R \propto P_{S_2}^{-1/2,7}$ pour le type n) permettent de retrouver les variations expérimentales (*fig.* 1 *c*).

Le passage par la composition stœchiométrique Nb_2S_3 ($P_{S_2} = 10^{-7,5}$ atm) ne correspond pas au maximum de la résistance électrique qui, expérimentalement, coïncide avec le zéro de l'effet Seebeck ($P_{S_2} = 10^{-7}$ atm) (*fig.* 1).

Ce décalage provient de la différence des mobilités des porteurs de charge. En effet, ces mobilités déterminées sur échantillon fritté obtenu par sulfuration du métal de haute pureté sont voisines de 0,5 $cm^2/V.s$ pour les porteurs de type p et de 2 $cm^2/V.s$ pour les porteurs de type n.

(*) Séance du 2 octobre 1972.
(1) F. Kadijk et F. Jellinek, *J. Less-Common Metals*, 19, 1969, p. 421.
(2) F. Kadijk, *Thèse*, Groningen, 1969.
(3) H. Le Brusq, J. P. Delmaire, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1757.
(4) F. A. Kroger et H. J. Vink, *Solid State Physics*, par F. Seitz et D. Turnbull, 3, p. 307 (Academic Press, New York, 1956).
(5) H. Le Brusq, J. P. Delmaire et F. Marion, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1034.

Laboratoire de Chimie générale,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens,*
Somme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Échange d'halogène par les halogénures de magnésium.* Note (*) de M. Claude Wakselman et Mme Lya Wartski, transmise par M. Georges Champetier.

L'échange d'halogène par les halogénures de magnésium a été étudié dans le cas du fluorure de benzyle. On montre par RMN et par l'isolement des produits réactionnels que l'échange a lieu avant hydrolyse. Cette réaction met en évidence la sensibilité du fluor vis-à-vis des acides de Lewis.

Nous avons décrit en 1969 une réaction nouvelle d'échange d'halogène sous l'action des halogénures de magnésium en milieu éthéré (1). L'échange fluor-chlore et fluor-brome a été observé avec des substrats benzyliques, allyliques et propargyliques. La réaction s'effectue dans des conditions très douces. Ainsi le fluorure de benzyle est transformé quantitativement en bromure en 15 mn à 5°C par action de $MgBr_2$ dans l'éther éthylique,

$$\Phi\,CH_2F \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ MgX_2\,(Et_2O\ ou\ THF)} \Phi\,CH_2X, \qquad X = Cl,\ Br.$$

Très récemment, Roumestant et Gore (2) ont observé avec l'iodure de magnésium une réaction apparemment très analogue :

$$\Phi\,CH_2Y \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ MgI_2\,(Et_2O)} \Phi\,CH_2I, \qquad Y = Cl,\ OTS.$$

Ces auteurs affirment avoir clairement établi que les iodures sont formés « *uniquement lors de l'hydrolyse*, l'agent iodant étant I^- ».

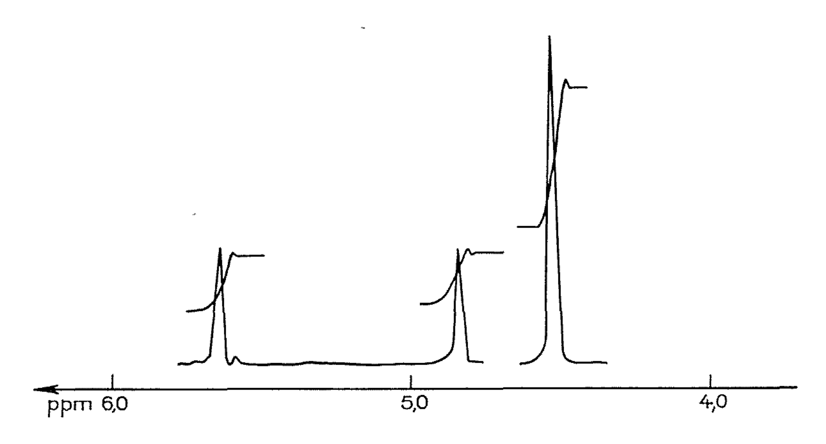
Nous décrivons ici les arguments qui nous permettent de conclure que, dans le cas des fluorures, l'échange d'halogène se produit *avant hydrolyse*.

1. Étude de l'évolution de la réaction d'échange par RMN. — La réaction du fluorure de benzyle avec $MgCl_2$ à une concentration 0,5 M dans le THF s'effectue en milieu homogène à 20°C. Nous avons suivi l'échange à la fois par RMN du proton et du fluor.

a. RMN du proton. — A l'origine, le spectre est caractérisé par la présence du doublet benzylique de $\Phi\,CH_2F$. Au cours du temps l'intensité de ce doublet décroît au profit d'un nouveau pic singulet résonnant à champ plus fort (*fig.*). Nous avons vérifié que les protons benzyliques de $\Phi\,CH_2Cl$ à concentration identique dans $MgCl_2$/THF résonnent à même champ que ce nouveau pic.

b. RMN de F. — Parallèlement nous observons une décroissance de l'intensité du fluor (triplet : 105 H) par rapport au fluorure de benzyle pur utilisé comme référence externe.

2. Isolement des produits réactionnels. — Les produits de la réaction d'échange par $MgCl_2$ dans le THF ont été isolés sans hydrolyse de la façon suivante : 1 g de fluorure de benzyle est traité par une quantité deux fois molaire de MgX_2 dans le solvant choisi. Après agitation 24 h à température ambiante le solvant est évaporé sous 15 mm de mercure. Le résidu est ensuite chauffé 2 h à 110° sous 0,5 mm de mercure et les composés obtenus sont condensés dans un piège refroidi à — 70°C. Après



Spectre de RMN de ΦCH_2F (28 mg) dans 0,5 ml de $MgCl_2$/THF (0,5 M/l) enregistré au bout de 3 h à température ambiante (5).

élimination du solvant résiduel, on constate par RMN, qu'il s'agit du chlorure de benzyle obtenu avec un rendement de 60 %. Un essai avec MgI_2 dans l'éther conduit également à l'iodure de benzyle avec un rendement de l'ordre de 30 %. Dans le cas des fluorures, l'échange d'halogène a donc lieu avant toute hydrolyse. On sait que le fluor est très sensible à la catalyse acide (3); il est également très réactif vis-à-vis des acides de Lewis tels les halogénures de magnésium.

L'échange peut s'interpréter par un mécanisme en deux étapes comme dans le cas de la condensation avec les organomagnésiens (4) : formation d'un complexe qui évolue selon un transfert circulaire à quatre centres.

$$\Phi\text{-}CH_2F + MgS_2X_2 \rightleftharpoons \left[\Phi\text{-}CH_2 \cdots F \cdots MgSX_2 \right] + S \rightarrow \Phi\text{-}CH_2X$$

Les fluorures, dont les réactions du type SN sont inhibées par rapport aux chlorures, semblent donc intervenir essentiellement par un mécanisme apparenté à SE et exiger l'effet d'un acide de Lewis. En effet, le fluorure de benzyle traité par l'iodure de potassium en milieu aqueux à température ambiante pendant 5 mn reste inaltéré.

(*) Séance du 31 juillet 1971.

([1]) A. Kirrmann, L. Wartski, C. Wakselman et N. Ragoussis, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 547.
([2]) M. L. Roumestant et J. Gore, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 598.
([3]) A. Kirrmann, C. Beguin et J. J. Delpuech, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4075; J. J. Delpuech et C. Beguin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 791.
([4]) D. Brodzki, C. Wakselman et L. Wartski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1429.
([5]) Les solutions de MgX_2 ont été préparées par action des dihalogénoéthanes sur le magnésium dans le solvant éthéré choisi.

Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Réactions sélectives
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond,
75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acylation de composés β-dicarbonylés par les chlorures d'acides α-chlorés. Synthèse d'acyl-3 ou carbéthoxy-3 oxo-4 dihydro-4.5 furannes et d'acides acyl-3 tétroniques.* Note (*) de Mme SUZANNE GELIN et M. ALAIN GALLIAUD, présentée par M. Georges Champetier.

Les chlorures d'acides α-chlorés réagissent sur les dérivés éthoxymagnésiens de composés β-dicarbonylés pour donner par cyclisation spontanée des oxo-4 dihydro-4.5 furannes. Les carbéthoxy-3 oxo-4 dihydro-4.5 furannes conduisent aux acides correspondants par action de l'acide sulfurique concentré, tandis qu'en milieu alcalin ils donnent les acides acyl-3 tétroniques.

L'acylation du malonate d'éthyle par les chlorures d'acides α-halogénés $R_1-CH(Cl)-COCl$ (I) conduit aux acides carbéthoxy-3 tétroniques (II) [(1) à (5)] :

$R_1-CH(Cl)-CO-CH(CO_2Et)-CO_2Et \longrightarrow$ (II) [cycle : HO, CO_2Et, R_1, O, O]

Cette méthode due à Benary a été appliquée à la synthèse de l'acide (±) carolinique (III) (4) :

$CH_3-CH(Cl)-COCl \xrightarrow{CO_2Et-\overset{\ominus}{C}H-CO-(CH_2)_2-CO_2Et}$

$CH_3-CH(Cl)-CO-CH(CO_2Et)-CO-(CH_2)_2-CO_2Et \longrightarrow$ (III) [cycle : HO, $CO-(CH_2)_2-COOH$, CH_3, O, O]

L'étude systématique de l'acylation de composés β-dicarbonylés (IV) $R_2-CO-CH_2-CO-X$ (avec X = OEt, CH_3 ; $R_2 = CH_3$, $(CH_2)_2-CO_2Et$) avec les chlorures d'acides (I) (R_1 = H ou CH_3) montre cependant qu'il ne se forme pas directement des acides tétroniques mais des oxo-4 dihydro-4.5 furannes (V) par cyclisation spontanée entre l'halogène et l'hydroxyle énolique (schéma). Une même constatation vient d'être signalée (5) avec l'acétylacétate d'éthyle et le chlorure de chloroacétyle, mais les auteurs n'obtiennent le carbéthoxy-3 méthyl-2 oxo-4 dihydro-4.5 furanne qu'avec un très mauvais rendement.

Nous avons mis au point un protocole réactionnel qui permet d'accéder aux composés (V) avec d'excellents rendements : la solution benzénique

d'éthoxymagnésien du composé β-dicarbonylé préparée selon [7] est ajoutée lentement, sans dépasser 30°, à la solution benzénique du chlorure d'acide. Si l'on réalise l'addition inverse, les rendements sont mauvais, il se forme entre autres des composés d'acylation de (V). Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Composés (V)	R_1	Rdt (%)	F (°C)	Ultraviolet (EtOH) λ_{max} nm (ε)	Litt.
O, CO_2Et, R_1, O, CH_3	H	60	75	212 (10 000) 260 (12 000)	[5], [6], [9], [10]
	CH_3	80	43	213 (9 500) 262 (11 500)	
O, CO_2Et, R_1, O, $(CH_2)_2-CO_2Et$	H	80	(*)	213 (9 000) 263 (10 500)	
	CH_3	80	(*)	213 (8 000) 264 (10 000)	
O, $CO-CH_3$, R_1, O, CH_3	H	75	62	229 (8 500) 268 (10 000)	[11]
	CH_3	78	34	229 (9 000) 269 (10 000)	

Les analyses sont correctes, les spectres de RMN montrent que tous ces composés existent sous forme cétonique, en accord avec [6].

(*) Après distillation des fractions légères le produit brut de la réaction, liquide indistillable, donne un spectre de RMN correct. Il peut être purifié par CPV préparative sur colonne SE 30.

Les carbéthoxy-3 oxo-4 dihydro-4.5 furannes (V) (X = OEt) par action d'une solution alcaline aqueuse (carbonate de sodium à 10 % ou soude à 2 %) à température ambiante ne conduisent pas aux acides correspondants contrairement à [6], mais aux acides acyl-3 tétroniques (VI). Cette transposition est analogue à celle que nous avons observée sur les carbéthoxy-5 dihydro-2.3 pyrones-4 [8]; elle peut s'interpréter de la même manière :

O, CO_2Et, R_1, O, R_2 (V) $\xrightarrow[OH^{\ominus}]{HOH}$ O, CO_2Et, R_1, O, $O^{\ominus}$, R_2 ⟶ O, $CO-R_2$, H, H, R_1-C, $C-OEt$, $O^{\ominus}$, O

$\xrightarrow{-EtO^{\ominus}}$ HO, $CO-R_2$, R_1, O, O (VI)

Ainsi donc, lorsque $R_2 = (CH_2)_2-CO_2Et$, X = OEt, le carolinate d'éthyle ne se forme pas directement par cyclisation du composé C acylé

comme le laisse supposer les auteurs ([4]), mais la soude qu'ils font agir sur le produit brut de la réaction provoque à la fois la transposition et l'hydrolyse de la fonction ester.

$$R_1-CH(Cl)-CO-C(=C(OH)-R_2)-CO-X \not\rightarrow (VI) \qquad R_1-CH(Cl)-CO-C(=C(OH)-R_2)-CO-X \rightarrow (V) \xrightarrow{OH^{\ominus}\ (X=OEt)} (VI)$$

En milieu acide sulfurique concentré à 130°, les carbéthoxy-3 oxo-4 dihydro-4.5 furannes (V) X = OEt, conduisent aux acides correspondants (V) X = OH.

Les résultats des traitements alcalin et acide sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

Composés	R_1	Rdt (%)	F (°C)	Ultraviolet (EtOH) λ_{max} mn (ε)	Litt.
HO, CO-CH_3 (lactone, R_1)	H	91	79	231 (14 000) 264 (15 100)	([11])
	CH_3	71	54	230 (12 200) 265 (13 500)	([12])
HO, CO-$(CH_2)_2$-COOH (lactone, R_1)	H	43	136	230 (13 000) 264 (13 500)	
	CH_3	55	137	230 (12 000) 264 (13 000)	([4])
O, COOH, CH_3 (dihydrofuranne, R_1)	H	60	142	213 (7 500) 261 (9 000)	(*)
	CH_3	60	73	212 (9 000) 262 (10 900)	

(*) Le composé décrit comme tel dans la référence ([6]), p. 1272 et 1280, n° 11 est en réalité l'acide acétyltétronique R_1 = H.

Les composés (V) peuvent être alcoylés en utilisant le tertioamylate de sodium comme agent alcalin selon ([13]) :

$$(V) \xrightarrow{B^{\ominus},\ CH_3I} \text{(V) méthylé en 5 } (CH_3, R_1)$$

(*) Séance du 18 septembre 1972.

([1]) L. J. Haynes et J. R. Plimmer, *Quart. Rev.*, 14, 1960, p. 292.

([2]) E. Benary, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 1070.

([3]) E. BENARY, *Chem. Ber.*, 44, 1911, p. 1759.
([4]) L. J. HAYNES, J. R. PLIMMER et A. H. STANNERS, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4661.
([5]) T. P. C. MULHOLLAND, R. FOSTER et D. B. HAYDOCK, *J. Chem. Soc.*, 1972, p. 1225.
([6]) R. E. ROSENKRANZ, K. ALLNER, R. GOOD, W. VON PHILIPSBORN et C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 1259.
([7]) S. GELIN et R. GELIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 288.
([8]) S. GELIN et R. GELIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4091.
([9]) A. VON BECKER, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1949, p. 1114.
([10]) R. VON RICHTER, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 1115.
([11]) E. BENARY, *Chem. Ber.*, 42, 1909, p. 3912.
([12]) J. LECOQ, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 183.
([13]) J. M. CONIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 533.
([14]) A. HOFMANN, W. V. PHILIPSBORN et C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 1322.

Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique,
Institut national des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein,
69621 Villeurbanne,
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques dérivés de la benzoditropone (dihydro-3.9 benzo-[1.2.4.5] dicycloheptène-3.9).* Note (*) de MM. **Noël Soyer** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Henri Normant.

Le tétraformyl-1.2.4.5 benzène a été condensé avec la diéthyl-cétone, la dibenzyl-cétone, l'acétone dicarboxylate de diéthyle, la méthyl-éthyl-cétone et la méthoxyacétone ; on obtient des dérivés de la benzoditropone. Les spectres ultraviolets et RMN sont donnés.

De la même manière que l'*o*-phtalaldéhyde réagit avec la diéthyl-cétone [(1), (2)], la dibenzyl-cétone (1), et avec l'acétone dicarboxylate de diéthyle [(3), (4)], la méthyl-éthyl-cétone [(1), (2)] et la méthoxyacétone [(5), (6) pour conduire à des dérivés de la benzo-4.5 tropone (1), et qu'en série hétérocyclique on a obtenu par une voie similaire une furotropone (7), des pyridotropones (8) et des thiophénotropones (9), le tétraformyl-1.2.4.5 benzène donne avec ces mêmes cétones des composés analogues dérivés de la benzoditropone [(10), (11)] :

Composé (*)	Substituants	F (°C) (**)	Solvant de cristallisation	Rdt (%)
1.......	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$	412,*d* *s* (***) > 260;	(DMF)	40
2.......	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_6H_5$	296 –	(DMF)	60
3 (10)...	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = COOC_2H_5$	237 –	(CH_3COOH)	10
4 (10)...	$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$	355,*d* *s* > 300;	(DMF)	(3 → 4) 80
5$_1$......	$R_1 = R_3 = CH_3$; $R_2 = R_4 = H$	360-365,*d* *s* > 250;	(DMF)	30
5$_2$......	$R_1 = R_4 = CH_3$; $R_2 = R_3 = H$	330-335,*d* *s* > 250;	(DMF)	
6$_1$......	$R_1 = R_3 = OCH_3$; $R_2 = R_4 = H$	368,*d* *s* > 300;	(DMF)	30
6$_2$......	$R_1 = R_4 = OCH_3$; $R_2 = R_3 = H$	303,*d* *s* > 270;	(DMF)	
7$_1$ (11)...	$R_1 = R_3 = OH$; $R_2 = R_4 = H$	500,*d* *s* > 330;	(DMF)	(6 → 7) 90
7$_2$ (11)...	$R_1 = R_4 = OH$; $R_2 = R_3 = H$	360,*d* *s* > 280;	(DMF)	

(*) Toutes les analyses élémentaires correspondent aux formules proposées.
(**) Les points de fusion indiqués sont des points de fusion instantanés obtenus par projection sur bloc Maquenne.
(***) *s* (sublimation), *d* (décomposition).

A l'exception de **3** obtenu en milieu sulfurique concentré, tous les autres produits ont été obtenus en milieu basique dilué, en solution hydrométhanolique. Les rendements sont toujours faibles car il se forme en même temps de nombreux autres produits, et il est souvent nécessaire de faire appel aux techniques chromatographiques pour isoler à l'état pur les benzoditropones recherchées.

Les condensations du tétraformyl-1.2.4.5 benzène avec la méthyl-éthyl-cétone et la méthoxyacétone conduisent à des mélanges de deux isomères, respectivement $\mathbf{5}_1$, $\mathbf{5}_2$ et $\mathbf{6}_1$, $\mathbf{6}_2$. Seuls les premiers isomères ont pu être séparés par chromatographie sur plaque de gel de silice avec comme éluant un mélange chlorure de méthylène-éther éthylique (9 : 1); ils sont obtenus en quantités approximativement identiques. Par contre le deuxième couple d'isomères n'a pu être séparé par chromatographie. Cependant le mélange **6** conduit par action de l'acide bromhydrique à 40 % et bouillant aux deux benzoditropolones $\mathbf{7}_1$ et $\mathbf{7}_2$ qui ont pu être séparées par cistallisations fractionnées dans le diméthyl-formamide (DMF) [11]; elles sont obtenues en quantités à peu près identiques. L'accès aux isomères $\mathbf{6}_1$ et $\mathbf{6}_2$ a été réalisé en faisant réagir les deux benzoditropolones avec l'iodure de méthyle en milieu basique et en solution dans l'acétone.

3 a été préparé en tenant compte des travaux de Föhlisch [(4), (10)]. Ainsi **3** a été obtenu par condensation du tétraformyl-1.2.4.5 benzène avec l'acétone dicarboxylate de diéthyle en milieu sulfurique à 98 %, mais avec de très faibles rendements. Nous avons également tenté la même condensation en partant cette fois de l'α, α, α', α', α'', α'', α''', α'''-octabromo durène [12] qui par action d'oléum à 30 % libérerait dans le milieu le tétraformyl-1.2.4.5 benzène qui peut être condensé ensuite avec l'acétone dicarboxylate de diéthyle après avoir ramené le milieu en H_2SO_4 à 98 %; les rendements ne sont alors que très faiblement améliorés. Ensuite **4** est obtenu à partir de **3** [10].

Toutes ces benzoditropones, en solution dans le chloroforme, montrent une bande d'absorption intense (log ε voisin de 5) vers 300 nm :

Composé	λ_{Max} (nm) (log ε)
1	250 (4,15) [ép.] (*), 259 (4,26), 308 (5,17), 325 (4,54) [ép.], 344 (4,39) [ép.], 368 (3,57) [ép.], 391 (3,72), 415 (3,67)
2	270 (4,31) [ép.], 339 (4,97)
3	243 (4,30), 305 (4,98), 330 (4,38) [ép.], 400 (3,27) [ép.]
4	298 (5,06), 320 (4,31) [ép.], 339 (4,19), 356 (3,79) [ép.], 378 (3,62), 400 (3,56)
5	253 (4,40), 302 (5,11), 324 (4,46) [ép.], 340 (4,34) [ép.], 354 (4,03) [ép.], 385 (3,70), 407 (3,63)
$\mathbf{6}_1$	259 (4,19), 267 (4,20), 311,4 (5,03), 327 (4,55) [ép.], 348 (4,24) [ép.], 368 (4,24), 414 (3,65), 440 (3,57)
$\mathbf{6}_2$	260 (4,20), 312 (4,93), 365 (4,14) [ép.], 398 (3,68), 424 (3,57)
$\mathbf{7}_1$	260 (4,17), 315 (4,95), 327 (4,72) [ép.], 347 (4,13) [ép.], 363 (4,01) [ép.], 383 (3,94) [ép.], 415 (3,59), 442 (3,67)
$\mathbf{7}_2$	255 (4,14), 260 (4,13) [ép.], 322 (4,98), 347 (4,28) [ép.], 363 (4,05) [ép.], 418 (3,77), 445 (3,78)

(*) [ép.] épaulement.

En ce qui concerne la benzoditropone **5**, nous avons affiché le spectre ultraviolet du mélange des deux isomères dont la séparation est laborieuse; nous avons cependant déterminé les longueurs d'onde d'absorption des bandes les plus intenses pour les deux isomères : $\mathbf{5}_1$ (302,5 nm), $\mathbf{5}_2$ (303).

On remarque pour les benzoditropones tétrasubstituées un effet bathochrome croissant dans l'ordre :

$$R = H < R = COOC_2H_5 < R = CH_3 < R = C_6H_5.$$

Pour les dérivés disubstitués aux positions 2 et 10, on note un effet bathochrome très légèrement supérieur à celui des autres isomères disubstitués en 2 et 8.

OHC, CHO, OHC, CHO + 2 CH_2–R / C=O / CH_2–R′ ⟶ (R₄, R₁, R₃, R₂; 1–12; O, O)

Toutes les structures des benzoditropones obtenues ont été confirmées par RMN. Les produits ont été étudiés à 60 MHz (référence externe TMS); les échantillons ont dû être chauffés du fait de la très faible solubilité des benzoditropones; $\mathbf{7}_1$ n'a pu être dissous que dans D_2SO_4 :

Composé	**1**	**2**	**3**	**4**	$\mathbf{5}_2$	$\mathbf{6}_1$	$\mathbf{6}_2$	$\mathbf{7}_1$	$\mathbf{7}_2$
Solvant........	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	DMSO	D_2SO_4	DMSO
°C............	120	108	108	108	108	110	110	ord.	120
H_6, H_{12}........	8,20	8,50	8,68	8,32	8,25	8,30	{ 8,24 / 8,31 }	9,38	{ 8,30 / 8,48 }
H_1, H_5, H_7, H_{11}.	7,88	7,92	8,22	7,75	–	–	–	–	–
H_2, H_4, H_8, H_{10}.	–	–	–	6,78	–	–	–	–	–
H_5, H_7.........	–	–	–	–	7,73	–	7,75	–	8,00
H_4, H_8.........	–	–	–	–	6,80	–	6,80	–	7,00
H_1, H_{11}........	–	–	–	–	7,90	–	7,29	–	7,53
H_5, H_{11}........	–	–	–	–	–	7,74	–	9,41	–
H_4, H_{10}........	–	–	–	–	–	6,85	–	8,33	–
H_1, H_7.........	–	–	–	–	–	7,33	–	9,08	–

Une différence notable pour $\mathbf{5}_1$: le pic de H_6, H_{12} examiné après une expansion d'échelle est toujours un singulet étroit, alors que pour $\mathbf{5}_2$ on obtient dans les mêmes conditions un pic élargi mal résolu.

On a noté pour tous les composés ayant deux hydrogènes adjacents sur le cycle troponique une constante de couplage $J_{HA-HB} = 12$ Hz.

(*) Séance du 11 septembre 1972.

(¹) J. Thiele et E. Weitz, *Ann. Chem.*, 377, 1910, p. 1.

(²) D. Meuche, H. Strauss et E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 2220.

(3) J. Thiele et J. Schneider, *Ann. Chem.*, 369, 1909, p. 287.
(4) B. Föhlisch, Brevet Ger. Offen., 1.920.081 (Cl. C. 07 *c*).
(5) D. S. Tarbell et J. C. Bill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1234.
(6) M. Kerfanto et J.-P. Quentin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2660.
(7) M. J. Cook et E. J. Forbes, *Tetrahedron*, 24 (12), 1968, p. 4501.
(8) G. Queguiner, C. Fugier et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3636.
(9) R. Guilard et P. Fournari, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1437.
(10) B. Föhlisch et E. Widmann, *Z. Naturforsch.*, B, 24 (4), 1969, p. 464-465.
(11) N. Soyer et M. Kerfanto, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1512.
(12) M. Kerfanto et N. Soyer, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1072.

Service des Recherches
de l'École Nationale Supérieure
de Chimie de Rennes,
35000 *Rennes-Beaulieu,*
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Perchlorates d'aryl-3 méthyl-5 dithiole-1.2 ylium et diaryl-2.7 méthyl-5 dithia-1.7 a* S^{IV} *indènes à partir d'acides (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3) maloniques*. Note (*) de MM. **Maurice Bard** et **Guy Duguay**, présentée par M. Henri Normant.

En milieu acide ($CH_3COOH + HClO_4$), les acides (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3) maloniques se décarboxylent conduisant aux perchlorates d'aryl-3 méthyl-5 dithiole-1.2 ylium. Dans les autres milieux, spontanément ou par chauffage, la décarboxylation de ces acides suivie de condensation bimoléculaire fournit des composés auxquels les spectres ultraviolets et de RMN font attribuer la structure de diaryl-2.7 méthyl-5 dithia-1.7 *a* S^{IV} indènes.

Les esters (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3) maloniques (I) s'obtiennent soit par action du soufre sur les esters (aryl-3 allylidène) maloniques [1], soit par condensation des malonates d'alkyle sur les perchlorates d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium [2].

Dans un précédent Mémoire [3], nous avons décrit la saponification complète des esters (I) par la soude hydroalcoolique conduisant aux acides (aryl-5 dithiole-1.2 ylidène-3) maloniques :

S—S, Ar, C, COOR, COOR (I) —[OH⁻ en excès / puis H⁺]→ S—S, Ar, C, COOH, COOH (II)

a. Les acides (II) sont instables. Dès qu'on tente de les libérer de leurs sels de sodium par acidification de leurs solutions d'hydrolyse, ils se décarboxylent partiellement. Les analyses élémentaires du produit d'essorage séché avec précaution montrent que l'on a, en proportions variables suivant les substituants et le traitement, des mélanges de diacide et de monoacide.

En chauffant les mélanges ci-dessus, leur décomposition se poursuit pour aboutir finalement à des composés relativement stables de formules $Ar_2C_8H_6S_2$. Leaver [4] et l'un de nous [5] avions antérieurement envisagé pour ces composés la structure α-(aryl-6 méthyl-4 thio-1 pyrannylidène-2) thioacétophénones (III).

Dans un document postérieur [6] nous avons mentionné que la représentation (III) nous semblait imparfaite et proposé pour ces composés l'écriture (IV) rappelant celle des trithiapentalènes (V) dont ils sont d'ailleurs π-isoélectroniques (cycles accolés). La même année Leaver et coll. [7] ont aussi attiré l'attention sur l'opportunité d'une telle repré-

sentation pour des composés homologues. Nous montrons ici que les spectres ultraviolets et de RMN s'accordent bien avec la formule (IV) comportant un atome de soufre tétracovalent.

(II) → (III) (IV) (V)

Spectres ultraviolets. — Nous donnons ci-après les λ_{max} et les (ε) comparés des spectres de (IV : Ar = C_6H_5) et de (V : Ar = Ar' = C_6H_5) en solution dans l'acétonitrile :

(IV).............	**255** (24 700)	342 (7 980)	**512** (19 200)
(V)...............	**257** (54 760)	306,5 (23 550)	**508** (15 200)

Spectres de RMN. — Le spectre de (III) où Ar est un *p*-méthoxyphényle s'interprète aisément à l'aide de renseignements fournis par les spectres d'acyl-3 *p*-méthoxyphényl-6 méthyl-4 thio-1 pyrannethiones-2 (VI) [8] et de la *p*-méthoxyphényl-1 *p*-toluidino-3 propène-2 thione-1 (VII) [9] préparées au laboratoire. On pouvait hésiter sur les attributions de deux signaux, l'un d'intensité 2 H et l'autre d'intensité 1 H (trois protons en ortho de CH_3 et appartenant au CH en α du thiocarbonyle). Nous n'avons pas réussi à préparer l'homologue deutérié sur le CH, mais nous avons obtenu (III : Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, D*f*, CD_3 *e*). On observe la réduction du signal situé à $7{,}10.10^{-6}$. Le signal de *d'* à $7{,}2.10^{-6}$ permettant de situer à coup sûr le proton *d* à $7{,}10.10^{-6}$, par élimination *g* occupe la position $7{,}75.10^{-6}$.

Les corrélations de RMN sont alors satisfaisantes sauf pour le proton *g* : l'écart avec le proton vinylique de référence est de $1{,}10.10^{-6}$ vers les champs faibles. Il semble donc que l'écriture (III) soit imparfaite : on traduit mieux le caractère nettement aromatique du proton *g* en attribuant à ces composés la formule (IV).

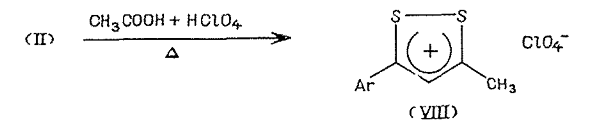
(IIIa) (VI) (VII)

Les protons dithioliques des trithiapentalènes π-isoélectroniques pour Ar = Ar′ = C_6H_5 et Ar = C_6H_5, Ar′ = p-$CH_3OC_6H_4$ apparaissent sous forme de singulets à $8{,}21.10^{-6}$ [10].

TABLEAU

Spectre du composé étudié (III *a*)		Spectres de référence des composés (VI) et VII)	
2,25 (*s*) :	Méthyle *e* (3 H)	2,1-2,2 :	Méthyle *e′*
3,80 (*s*) :	Méthoxy } *a* et *j* (6 H)	3,83 :	Méthoxy *a′*
3,83 (*s*) :	»	3,84 :	» *j′*
6,80 et 6,95 (*d*) (J = 9 Hz) :	Protons *i* (2 H)	6,80 et 6,95 :	Protons *i′*
6,90 et 7,05 (*d*) (J = 9 Hz) :	» *b* (2 H)	6,89 et 7,04 :	» *b′*
7,10 quasi (*s*) :	» *d* et *f* (2 H)	7,2 :	» *d′*
7,54 et 7,69 (*d*) (J = 9 Hz) :	» *c* (2 H)	7,45 et 7,60 :	» *c′*
7,75 (*s*)* :	Proton *g* (1 H)	6,59 et 6,72 (*d*)* :	Proton *g′*
7,80 et 7,95 (*d*) (J = 9 Hz) :	Protons *h* (2 H)	7,77 et 7,92 :	Protons *h′*

b. Lorsque la décarboxylation précédente se produit en milieu très acide ($CH_3COOH + HClO_4$), on évite la réaction de condensation bimoléculaire conduisant à (IV). Le produit final, stable, est un perchlorate d'aryl-3 méthyl-5 dithiole-1.2 ylium (VIII).



Les diaryl-2.7 méthyl-5 dithia-1.7 *a* S^{IV} indènes (IV) ont été décrits précédemment sous le nom d'α-(aryl-6 méthyl-4 thiopyrannylidène-2) thioacétophénones (III). L'échantillon deutérié $(III\,a)_D$ (Ar = p-$CH_3OC_6H_4$, D*f*, CD_3 *e*) est obtenu comme suit. Le (p-méthoxyphényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3) malonate de sodium est mis en suspension dans une solution de P_2O_5 dans D_2O. On agite quelques minutes puis on essore et porte le résidu à 120° en étuve pendant 1 h. La masse violet-noir est dissoute dans le benzène; la chromatographie de la solution benzénique sur alumine désactivée par 5 % d'eau fournit un échantillon de bis-(p-méthoxyphényl)-2.7 méthyl-5 dithia-1.7 *a* S^{IV} indène deutérié dans les positions *f* et *e* à 70 % environ.

Les perchlorates d'aryl-3 méthyl-5 dithiole-1.2 ylium sont préparés de la façon suivante. Les sels de sodium des acides (II) sont séchés et dissous dans une solution acétique d'acide perchlorique à ébullition. On chauffe jusqu'à décarboxylation totale. Les sels précipitent par refroidissement; on achève leur purification par cristallisation dans l'acide acétique. Les

spectres de RMN des perchlorates (VIII) (CF_3COOD) comportent des singulets correspondant aux groupements méthyle en position 5 du cycle dithiolique entre 3,10 et 3,20.10^{-6} et des singulets correspondant aux protons dithioliques en position 4 entre 8,4 et 8,7.10^{-6}.

Perchlorate de méthyl-5 phényl-3 dithiole-1.2 ylium : F 115°, Rdt 71 % [([11]) à ([14])].

Perchlorate d'*o*-méthoxyphényl-3 méthyl-5 dithiole-1.2 ylium : F 235°, Rdt 94 %. Analyse : $C_{11}H_{11}ClO_5S_2$, calculé %, C 40,93; H 3,43; S 19,87; trouvé %, C 40,74; H 3,37; S 20,06.

Perchlorate de *p*-méthoxyphényl-3 méthyl-5 dithiole-1.2 ylium : F 158-160°; Rdt 60 %. Analyse : $C_{11}H_{11}ClO_5S_2$, calculé %, C 40,93; H 3,43; S 19,87; trouvé %, C 40,98; H 3,32; S 19,19.

(*) Séance du 2 octobre 1972.

([1]) H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1171.
([2]) Y. Mollier, F. Terrier, R. Pinel et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2074.
([3]) G. Duguay, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2763.
([4]) D. Leaver et D. M. Mc Kinnon, *Chem. and Ind.*, 14, 1964, p. 461.
([5]) G. Duguay, H. Quiniou et N. Lozac'h., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4485.
([6]) G. Duguay, *Thèse*, Nantes, 1970.
([7]) E. I. G. Brown, D. Leaver et D. M. Mc Kinnon, *J. Chem. Soc.*, 1970, p. 1202.
([8]) F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 637; J. P. Pradere, A. Guenec, G. Duguay, J. P. Guemas et H. Quiniou, *Ibid.*, 269, série C, 1969, p. 929.
([9]) J. Bignebat, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 127.
([10]) G. Pfister-Guillouzo et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3254.
([11]) D. Leaver, W. A. H. Robertson et D. M. Mc Kinnon, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 5104.
([12]) J. G. Dingwall, S. Mc Kenzie et D. H. Reid, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 2543.
([13]) H. Behringer et A. Grimm, *Ann. Chem.*, 682, 1965, p. 188.
([14]) J. P. Guemas, Communication personnelle.

Laboratoire de Chimie organique II,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44000 *Nantes,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'interaction* S—O *dans les dérivés oxygénés du dithiole*-1.2. Note (*) de MM. **Raoul Pinel**, **Yves Mollier**, **Jean-Pierre de Barbeyrac** et Mme **Geneviève Pfister-Guillouzo**, présentée par M. Henri Normant.

Le formalisme semi-empirique de la méthode CNDO/2 a été appliqué à l'étude de la structure électronique du (dithiole-1.2 ylidène-3) éthanal et du (dithiole-1.2 ylio-3)-2 phénolate. En accord avec les données expérimentales, l'analyse des populations électroniques montre l'existence d'une interaction S—O.

Le but de cette étude théorique est de préciser la nature des interactions S...O mises en évidence expérimentalement [(1) à (5)] dans les composés carbonylés α-(dithiole-1.2 ylidéniques-3) et les (dithiole-1.2 ylio-3)-2 phénolates diversement substitués. Dans le présent travail nous calculons la structure électronique du (dithiole-1.2 ylidène-3) éthanal (I), et du (dithiole-1.2 ylio-3)-2 phénolate (II).

(I)

$\nu_{CO} = 1585\ cm^{-1}$ (C_2Cl_4)

$\mu = 3,78$ D (6)

(II)

Nous avons appliqué au problème étudié la méthode CNDO/2 dans le cadre de l'approximation *spd* proposée par D. P. Santry et G. A. Segal (7). En effet pour de tels systèmes possédant un squelette σ fortement polarisé, il semble que la méthode de Hückel généralisée, d'ailleurs appliquée pour ce problème par J. A. Kapecki et J. E. Baldwin (8), ne puisse donner une description correcte de la structure électronique de ces molécules, les résultats obtenus par ces auteurs étant en contradiction avec de nombreuses données expérimentales.

Les paramètres géométriques utilisés pour les composés (I) et (II) ont été déduits de données cristallographiques déterminées par diffraction de rayons X [(1), (9)].

Nous avons d'abord vérifié que pour le (dithiole-1.2 ylidène-3) éthanal la structure expérimentale pour laquelle le groupement carbonyle se place en *cis* vis-à-vis du groupement disulfure était bien favorisée par rapport à une structure *trans*. La stabilisation énergétique calculée qui est

de 4,4 kcal/mole en faveur de la structure *cis* lorsque les orbitales *d* ne sont pas introduites est de 20 kcal/mole lors de leur prise en considération, stabilisation qui semble liée à un transfert électronique important des électrons de l'atome d'oxygène vers les orbitales *d* de symétrie convenable de l'atome de soufre voisin.

TABLEAU

Populations des orbitales de la liaison S—O

	Composé (I)				Composé (II)			
S...O...	s	p_x ([a])	p_y	p_z	s	p_x	p_y	p_z
s	–	–	–	–	–	–	–	–
p_x	—0,07 ([b])	—0,179	—	–	—0,133	—0,376	–	–
p_y	–	—0,076	–	–	–	—0,126	–	–
p_z	–	–	–	0,134	–	–	–	0,171
d_{xz}	–	–	–	0,085	–	–	–	—0,169
d_{yz}	–	–	–	0,087	–	–	–	—0,083
d_{z^2}	—0,05	—0,111	–	–	—0,09	—0,190	–	–
$d_{x^2-y^2}$ ...	—0,105	0,208	–	–	0,166	0,366	–	–
d_{xy}	–	–	–	–	–	–	–	–

([a]) Axe des x pris dans la direction S—S...O

([b]) Seuls les indices orbitaux supérieurs à 0,05 sont reportés

Populations de liaison selon Wiberg :

$$W_{S-O} = [P\ \mu(S) - \nu(O)]^2.$$

Composé (I)

$$W_{S-O} = 0,04 + 0,02 + 0,0076 + 0,012 = 0,15$$

Composé (II)

$$W_{S-O} = 0,178 + 0,029 + 0,217 + 0,036 = 0,47$$

En effet, pour les deux composés étudiés, le rôle particulier joué par les orbitales *d* de l'atome de soufre central est reflété par les valeurs des éléments P [μ (S) — ν (O)] de la matrice densité au premier ordre reportés dans le tableau, les termes P [3 $d_{x^2-y^2}$ (S) — 2 p_x (O)] et P [3 d_{z^2} (S) — 2 p_x (O)] sont relativement importants :

0,208	0,110	pour le composé (I)
0,366	0,190	pour le composé (II)

comparés aux valeurs P [3 P_x (S) — 2 p_x (O)] de 0,179 et 0,376.

La force d'une liaison pouvant être reliée directement aux indices de K. B. Wiberg ([10]) il est intéressant de remarquer que ces derniers ont respectivement pour valeur :

0,15 pour le composé (I) (0,06 pour un calcul sans les orbitales *d*);

0,46 pour le composé (II).

Ces valeurs calculées montrent qu'entre l'atome de soufre central et l'atome d'oxygène externe se crée une liaison pour laquelle la population électronique correspond essentiellement à un transfert des électrons des paires libres de l'atome d'oxygène aux orbitales d de symétrie convenable du soufre; l'interaction $p\pi$, $d\pi$ restant assez faible entre ces deux atomes.

Ce résultat est en parfait accord avec l'hypothèse proposée [(2), (3), (4)] de l'existence d'une liaison covalente partielle entre l'oxygène et le soufre le plus proche.

Enfin, à partir des géométries expérimentales adoptées pour ce calcul et des éléments de la matrice densité au premier ordre calculés, on a obtenu pour les moments dipolaires, en tenant compte des composants μ_{sp} et μ_{pd}, les valeurs suivantes :

Composé (I) : $\mu_{\text{charges}} = 2,56$ D, $\mu_{\text{total}} = 4,67$ D, $\mu_{\text{ex}} = 3,78$ D (6);

Composé (II) : $\mu_{\text{charges}} = 3,48$ D, $\mu_{\text{total}} = 5,84$ D
(phényl-5 dithiole-1.2 ylio-3)-2 phénolate, $\mu_{\text{ex}} = 4,40$ D (5).

L'accord entre l'expérience et les données de nos calculs s'avère assez satisfaisant.

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(1) M. Mammi, R. Bardi, G. Traverso et S. Bezzi, *Nature*, 192, 1961, p. 1282.
(2) Y. Mollier, F. Terrier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1778.
(3) R. Pinel, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 856.
(4) D. Festal, O. Coulibaly, R. Pinel, C. Andrieu et Y. Mollier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2943.
(5) R. Pinel, Y. Mollier, E. C. Llaguno et I. C. Paul, *Chem. Comm.*, 1971, p. 1352.
(6) M. Sanesi, G. Traverso et M. Lazzarone, *Ann. Chim.* (Rome), 53, 1963, p. 548.
(7) D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 158.
(8) J. A. Kapecki et J. E. Baldwin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1120.
(9) E. C. Llaguno, I. C. Paul, R. Pinel et Y. Mollier, *Tetrahedron Letters*, (à paraître).
(10) K. B. Wiberg, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 1083.

*Laboratoire
des Composés thioorganiques,
Université de Caen,
rue du Gaillon,*
14032 *Caen-Cedex,
Calvados*

et

*Laboratoire de Chimie structurale,
Université de Pau,*
64016 *Pau,
Pyrénées-Atlantiques.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la présence d'un acide polyglutamique dans les parois de* Mycobacterium tuberculosis, *souche Peurois.* Note (*) de Mmes **Erna Vilkas** et **Judith Markovits**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Un produit contenant 70 % d'acide glutamique a été isolé à partir des parois de *M. tuberculosis*, var *hominis*, souche Peurois. Les résultats de différentes hydrolyses ménagées indiquent qu'il s'agit d'un polymère d'acides L- et D-glutamique.

En 1966 D. Migliore et coll. signalent la présence de quantités importantes d'acide glutamique dans les parois de Mycobactéries de souches humaines virulentes (1).

L'examen des parois de la souche Peurois, *M. tuberculosis*, var. *hominis* (aimablement mise à notre disposition par le Docteur Augier, Institut Pasteur, Paris) montre que leur teneur en acide glutamique est, sans atteindre celle des souches analysées par Migliore et coll., supérieure à la quantité d'acide glutamique déterminée dans les souches bovines (BCG), aviaire, atypiques ou non virulentes par différents auteurs [(1) à (4)]. Les proportions respectives d'alanine, d'acide glutamique et d'acide diaminopimélique que nous trouvons sont 2 : 4 : 1 au lieu de 3 : 2 : 2 ou 2 : 1 : 1 dans les souches citées ci-dessus.

Préparation des parois. — Les cellules séchées, obtenues après extraction répétées par un mélange alcool-éther (1 : 1), puis par le chloroforme, sont mises en suspension en solution saline et cassées au moyen d'une presse de French (deux passages à 4°). La centrifugation différentielle permet d'obtenir les parois brutes. Afin de les débarrasser des contaminants protéiniques, elles sont ensuite soumises à une digestion pronasique (solution à 10 % dans le tampon phosphate à pH 7,8) pendant 18 h.

Le dosage d'acides aminés est effectué après hydrolyse totale des parois ainsi purifiées (HCl 6 N, 105°, 18 h en tube scellé) à l'aide d'un autoanalyseur « Beckman » 120 B. Elles contiennent essentiellement alanine, acide glutamique et acide diaminopimélique dans les proportions indiquées ci-dessus, accompagnés de faibles quantités de glycine, acide aspartique, valine et phénylalanine.

Obtention de l'acide polyglutamique. — La dégradation des parois par les alcalis (potasse aqueuse 0,5 N pendant 8 h à 70°) suivie d'extrac-

tion à l'éther permet d'obtenir par centrifugation à faible vitesse, avec un rendement de 2 à 3 % un produit contenant environ 7 % d'azote, insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques usuels.

Son hydrolyse par l'acide chlorhydrique 6 N pendant 20 h à 100° libère comme seul composé aminé de l'acide glutamique qui constitue 70 % par rapport au poids sec du produit (détermination qualitative et quantitative au moyen de l'autoanalyseur et par chromatographie sur papier).

L'hydrolyse ménagée (HCl 2 N, 5 h, 100° en tube scellé) suivie de chromatographie sur papier met en évidence la présence de sucres réducteurs : surtout du glucose, accompagné toutefois de faibles quantités d'arabinose et de galactose. Ces sucres semblent provenir du glucane et de l'arabinogalactane faisant partie des parois des mycobactéries [(4), (5)]. Ils constituent environ 30 % de la préparation étudiée.

L'insolubilité du produit rend impossible tout essai de dissociation des deux constituants intacts. Les résultats qui suivent sont donc obtenus avec les préparations contenant environ 70 % d'acide glutamique.

Son hydrolyse acide très douce (en suspension dans HCl 0,01 N pendant 150 h à 22°) ne libère pas d'acide glutamique; or les chaînes γ-peptidiques sont scindées dans ces conditions (6). Ce résultat serait donc en faveur de l'existence de chaînes α-peptidiques plus résistantes vis-à-vis des acides. Le traitement par le mélange acide chlorhydrique 5 N-méthanol (3 :1) ne provoque pas davantage la libération d'acide glutamique, tout en hydrolysant une partie des polysaccharides.

L'action des D- et L-oxydases d'acides aminés ainsi que de la décarboxylase d'acide L-glutamique testée sur l'hydrolysat total [(7), (8)] permet de déduire que la préparation étudiée contient un mélange d'acides L- et D-glutamique.

Les parois de *M. tuberculosis*, souche Peurois, semblent donc contenir un polymère d'acides L- et D-glutamiques enchaînés par des liaisons peptidiques α. Les conditions d'isolement du polymère, à savoir l'hydrolyse alcaline relativement énergique, excluent l'existence de liaisons du type ester.

Les recherches d'un polymère analogue dans les parois de la souche humaine non virulente H 37 Ra sont restées sans succès (C. Amar, essais non publiés). Il serait donc séduisant d'y voir une substance caractéristique des souches humaines virulentes, ce qui confirmerait d'ailleurs les suggestions de Migliore et coll. (1). Or récemment Wietzerbin-Falszpan, Das, Gros, Petit et Lederer (Mémoire soumis à *Europ. J. Biochem*) ont isolé à partir des parois de la souche BCG (Pasteur) l'acide polyglutamique contenant uniquement les résidus L.

L'acide polyglutamique a été caractérisé précédemment chez d'autres microorganismes; il semble associé avec les polysaccharides spécifiques.

Ainsi en 1937 Ivanovics et Brückner [9] isolent l'acide poly-D-glutamique possèdant des propriétés hapténiques à partir du *Bacillus anthracis*. Ce matériel contenant entre 70 et 85 % d'acide D-glutamique constitue la capsule des bactéries. En 1946 Hanby et Rydon [6] proposent la structure détaillée de ce polymère. Plus récemment, Guy et coll. [10] en étudiant le polysaccharide capsulaire des Pneumocoques du type I, signalent qu'il contient un polymère composé d'environ 90 % d'acide L- et D-glutamique; il se retrouve associé aux polysaccharides de plusieurs types de pneumocoques. Le rôle biologique des acides polyglutamiques reste à définir.

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(1) D. Migliore, N. P. V. Acharya et P. Jolles, *Comptes rendus*, 263, série D, 1966, p. 846.

(2) A. Misaki, S. Yukawa, K. Tsuchiya et T. Yamasaki, *J. Biochem.*, 59, 1966, p. 388.

(3) F. Kanetsuna, *Biochim. Bioph. Acta*, 158, 1968, p. 130.

(4) C. Amar-Nacasch et E. Vilkas; (*a*) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 51, 1969, p. 613; (*b*) *Ibid.*, 52, 1970, p. 145.

(5) A. Misaki et S. Yukawa, *J. Biochem.*, 59, 1966, p. 511.

(6) W. E. Hanby et H. N. Rydon, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 297.

(7) R. O. Studer et W. Lergier, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 460.

(8) E. Vilkas, A. Rojas, B. C. Das, W. A. Wolstenholme et E. Lederer, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 2809.

(9) G. Ivanovics et V. Brukner, *Z. Immunitäts*, 90, 1937, p. 304.

(10) R. C. E. Guy, M. J. How, M. Stacey et M. Heidelberger, *J. Biol. Chem.*, 242, 1967, p. 5106.

Institut de Chimie
des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette*,
Essonne.

BIOCHIMIE. — *Inhibition de la biosynthèse de l'acide désoxyribonucléique chez les ascites d'Ehrlich par des produits de radiolyse de l'uracile et de la thymidine.* Note (*) de MM. **Michel Polverelli**, **Jean Cadet** et **Robert Téoule**, présentée par M. Louis Néel.

L'acide parabanique, l'acide désoxy-2' β-D-ribofurannosyl-1 hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique, l'hydroxy-6 dihydro-5.6 thymidine inhibent l'incorporation de thymidine ^{14}C dans l'ADN des cellules tumorales d'ascites d'Erhlich *in vitro* à des concentrations comprises entre 10^{-3} M et 10^{-4} M.

L'un des effets les plus remarquables de l'action du rayonnement est l'inhibition de la replication de l'ADN sans qu'on sache encore attribuer une cause précise à ce phénomène [(1), (2)].

Nous avons recherché l'influence des produits de radiolyse γ de l'uracile et de la thymidine formés en milieu aqueux sur la biosynthèse de l'ADN des ascites d'Erhlich. Parmi les substances étudiées trois se sont révélées actives; ce sont : l'acide parabanique, l'acide désoxy-2' β-D-ribofurannosyl-1 hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique et « l'hydrate » de thymidine.

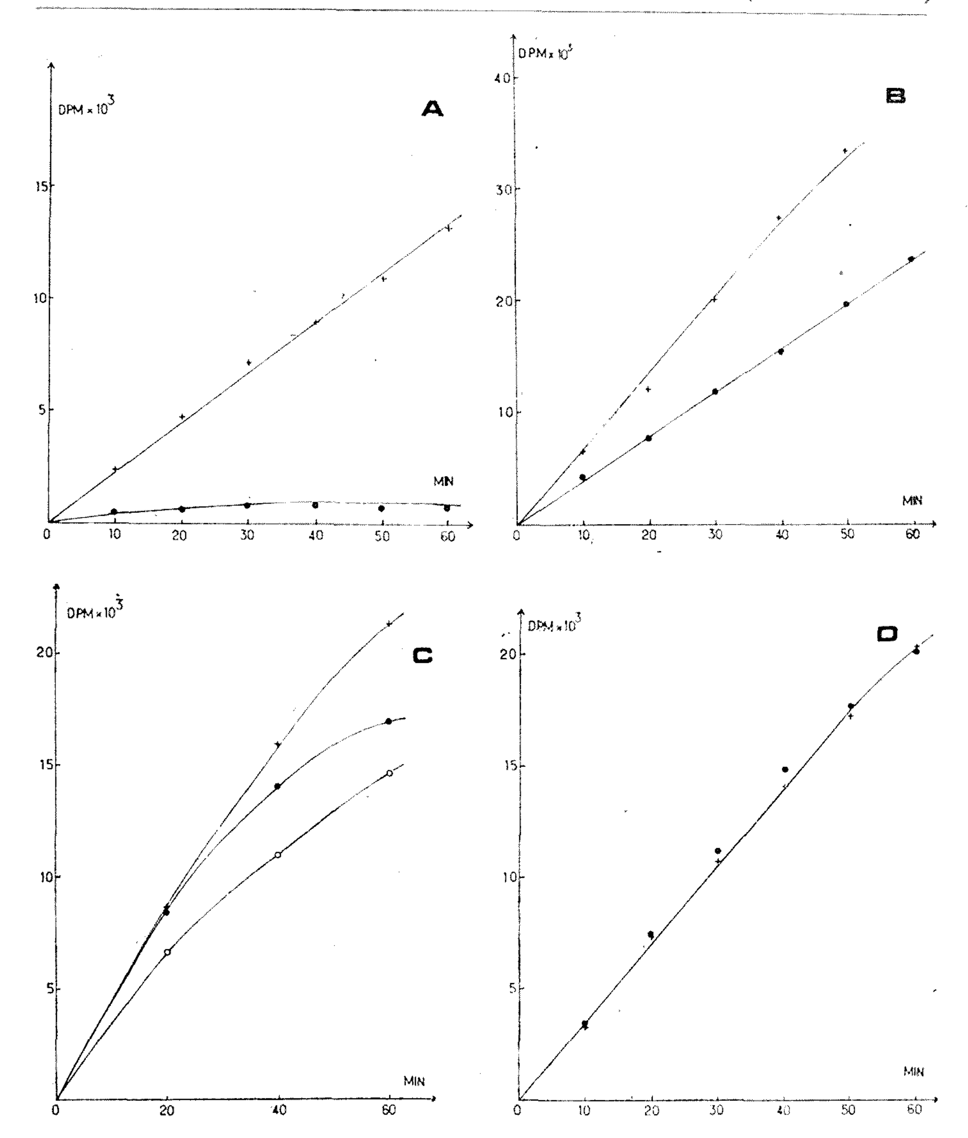
Partie expérimentale. — L'acide désoxy-2' β-D-ribofurannosyl-1 hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique est obtenu par oxydation permanganique de la thymidine à pH acide (3).

Les deux formes diastéréoisomères *cis* de l'hydroxy-6 dihydro-5.6 thymidine 5 S, 6 R et 5 R, 6 S ont été synthétisées par action du zinc et de l'acide acétique sur les bromo-5 hydroxy-6 dihydro-5.6 thymidine *trans* (4).

Sept jours après leur transplantation sur des souris Swiss femelles dont l'âge n'excède pas deux mois, les cellules ascitiques sont prélevées intrapéritonéalement, lavées et mises à incuber à 37°C dans du sérum physiologique à 9 °/₀₀.

Pour mesurer l'influence du produit utilisé, on compare l'incorporation dans l'ADN de thymidine méthyle ^{14}C (1 μCi; activité spécifique, 30 mCi/mM) ou de désoxycytidine $^{14}C_2$ (0,6 μCi; activité spécifique, 40 mCi/mM) au cours de deux incubations identiques contenant deux volumes d'une même dilution cellulaire (2,5 ml avec 2.10^7 cellules/ml).

A intervalles de temps égaux (10 ou 20 mn) on prélève 100 μl dans chaque incubation. Les cellules sont traitées selon une adaptation de la technique de Mans et Novelli (5). A la fin de chaque incubation on s'assure de l'état des cellules par une coloration vitale au bleu trypan.



Incorporation de la thymidine méthyle ^{14}C (ou de la désoxycytidine $^{14}C_2$, figure C) dans l'ADN des ascites d'Ehrlich *in vitro*. Radioactivité en désintégrations par minute en fonction du temps d'incubation (minutes).

Fig. A : Témoin (+); en présence d'acide parabanique 2.10^{-3} M (●).

Fig. B : Témoin (+); en présence d'acide désoxy-2′ β-D-ribofurannosyl-1 hydroxy-5 méthyl-5 barbiturique 2.10^{-3} M (●).

Fig. C : Témoin (+); en présence de l'hydroxy-6 dihydro-5.6 thymidine (forme D) 5.10^{-4} M (●) et en présence de thymidine froide 5.10^{-4} M (○).

Fig. D : Témoin (+); en présence du dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 uracile forme *trans* 2.10^{-3} M (●).

RÉSULTATS. — 1° *L'acide parabanique.* — C'est un produit de radiolyse commun aux trois bases pyrimidiques et à la guanine [(6), (7), (8), (10)]. L'action inhibitrice de l'acide parabanique sur l'incorporation de thymidine méthyle ^{14}C au cours de la biosynthèse de l'ADN est maximale à 2.10^{-3} M (*fig.* A) mais elle disparaît complètement à 2.10^{-5} M.

L'acide parabanique inhibe également l'incorporation de l'uridine $^{14}C_2$ dans les acides ribonucléiques et à un degré moindre celles des acides aminés radioactifs dans les protéines. Administré à des souris porteuses de carcinomes, il ralentit le développement de la tumeur (16).

2° *Acide désoxy*-2′ β-D-*ribofurannosyl*-1 *hydroxy*-5 *méthyl*-5 *barbiturique.* — Il se formerait à l'état de traces sous rayonnement en solution aqueuse aérée.

Chez les ascites d'Erhlich, pour une molarité de 2.10^{-3} M, au bout de 60 mn d'incubation, l'incorporation de thymidine ^{14}C dans l'ADN diminue de 40 % (*fig.* B).

3° *Diastéréoisomères de l'hydrate de thymidine.* — Les deux formes diastéréoisomères *cis* de l'hydroxy-6 dihydro-5.6 thymidine diminuent l'incorporation de thymidine méthyle ^{14}C.

La stabilité des « hydrates » de thymidine n'étant pas absolue, une faible quantité de thymidine peut être libérée dans le milieu et si l'on choisit cette substance pour apprécier la biosynthèse de l'ADN, la dilution isotopique ainsi créée peut être interprétée à tort comme une inhibition. En prenant la désoxycytidine $^{14}C_2$ on constate que « l'hydrate de thymidine » et la thymidine à molarités égales (5.10^{-4} M) réduisent respectivement de 20 et 30 % l'incorporation de ce précurseur au cours de la biosynthèse de l'ADN (*fig.* C).

4° *Autres produits de radiolyse.* — L'action de tous les produits de radiolyse de l'uracile obtenu par irradiation en solution aqueuse aérée (10), sur la biosynthèse de l'ADN a été étudiée et notamment les dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 uracile formes *cis* et *trans* (*fig.* D), l'acide isodialurique, l'alloxane, l'hydroxy-5 hydantoïne et la formyl-urée.

Dans les conditions expérimentales utilisées, aucun de ces composés inhibe l'incorporation de thymidine, mis à part l'alloxane. Mais pour cette substance, il faut tenir compte de sa rapide transformation en acide alloxanique (11).

Parmi les produits de radiolyse de la thymidine en solution aqueuse aérée, nous avons constaté les propriétés inhibitrices de l'hydroperoxyméthyl-5 désoxy-2′ uridine (9); son étude est en cours. Ce composé présente une analogie structurale intéressante avec certains dérivés de l'hydroxyméthyl-5 désoxy-2′ uridine qui sont des inhibiteurs des kinases [(12), (13)].

Les deux diastéréoisomères *cis* (+) et (—) de la dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 thymidine et les formes (+) et (—) de la désoxy-2′ β-D-ribofurannosyl-1 hydroxy-5 méthyl-5 hydantoïne se sont avérés inefficaces.

Il est nécessaire de faire quelques remarques sur le mécanisme radiobiologique éventuel de ces substances. Elles sont susceptibles de se former sous rayonnement *in vivo* au sein même de la cellule à partir de l'ADN ou de ses constituants élémentaires, mais nous ne connaissons pas la concentration éventuelle de ces dérivés de radiolyse.

L'action de l'hydrate de thymidine *in vitro* peut s'expliquer en partie par une augmentation de la concentration de la thymidine dans la cellule, ce qui déclenche le phénomène de rétroinhibition par l'intermédiaire du thymidine triphosphate [(14), (15), (17)].

(*) Séance du 18 septembre 1972.

(1) P. V. Hariharan et P. A. Cerutti, *J. Mol. Biol.*, 66, 1972, p. 65.
(2) S. Okada, *Radiation Biochemistry*, Academic Press, 1, n° 170, 1970, p. 215.
(3) J. Cadet et R. Téoule, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1632.
(4) J. Cadet et R. Téoule, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2254.
(5) R. J. Mans et G. D. Novelli, *Arch. Biochem. Biophys.*, 94, 1961, p. 48.
(6) R. Téoule et J. Cadet, *Chem. Comm.*, 20, 1971, p. 1269.
(7) P. Pleticha-Lansky et J. J. Weiss, *Anal. Biochem.*, 16, 1966, p. 510.
(8) Y. Leroux, C. Nofre et G. Pérès, *Comptes rendus*, 266, série D, 1968, p. 1323.
(9) J. Cadet et R. Téoule, *Tetrahedron Lett.*, 1972, p. 3225.
(10) R. Ducolomb, J. Cadet et R. Téoule, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 2647.
(11) D. Seligson et H. Seligson, *J. Biol. Chem.*, 190, 1950, p. 647.
(12) B. R. Baker, T. J. Schawn et D. V. Santi, *J. Med. Chem.*, 9, 1965, p. 66.
(13) D. V. Santi et T. T. Sakai, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 42, 1971, p. 823.
(14) L. A. Smets et H. Brohee, *Int. J. Radiat. Biol.*, 17, 1970, p. 93.
(15) E. D. Whittle, *Biochim. Biophys. Acta*, 114, 1966, p. 44.
(16) B. Lustig et M. Watchel, *Z. Krebsforch.*, 43, 1935, p. 54.
(17) Mmes Georges et Voituriez, Mlles Ducolomb et Pouchot ainsi que MM. Bertola et Gauci ont collaboré à ce travail.

Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
B. P. n° 85,
38041 *Grenoble-Cedex,*
Isère.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesures calorimétriques de la chaleur de dissolution du dysprosium et de l'erbium dans l'étain.* Note (*) de MM. **Abderrahman Bacha**, Mme **Catherine Chatillon-Colinet**, Mme **Annick Percheron** et **Jean-Claude Mathieu**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les chaleurs de dissolution du dysprosium et de l'erbium dans l'étain ont été mesurées respectivement à 957 K et à 963 K. Elles permettent d'obtenir les valeurs limites de l'enthalpie partielle de ces éléments dans l'étain :

$$\Delta\overline{H}^{\infty}_{(Dy)} = -36,44 \text{ kcal.at-g}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta\overline{H}^{\infty}_{(Er)} = -29,25 \text{ kcal.at-g}^{-1}$$

Les résultats présentés sont obtenus selon la méthode et avec le calorimètre précédemment décrits ([1]). L'étalonnage de l'appareil est réalisé par chute de masses connues d'étain dont la variation d'enthalpie est déduite de la compilation de Hultgren et coll. ([2]). Les additions de dysprosium et d'erbium (99,9 % « Leico Industrie ») sont effectuées à partir d'un sas thermostaté ($T_0 = 303$ K) dans un bain d'étain maintenu sous une pression de 10^{-6} torr et à la température T.

Les quantités de chaleur mesurées, lors des dissolutions, rapportées à un atome-gramme de soluté correspondent aux réactions

$$\langle \text{Ln} \rangle_{T_0} + n\,(\text{Ln}_x, \text{Sn})_T \rightarrow (n+1)\,(\text{Ln}_{x+dx}, \text{Sn})_T\ (Q).$$

En ce qui concerne le présent travail, Ln représente soit Dy, soit Er. La fraction atomique x varie entre 0 et $1,85.10^{-2}$. L'effet thermique Q est la somme de la variation d'enthalpie de l'élément des terres rares de T_0

Tableau I

Dysprosium

Série 1 : T = 960 K		Série 2 : T = 955 K	
$x_{Dy}.10^3$	— Q (kcal.at-g^{-1})	$x_{Dy}.10^3$	— Q (kcal.at-g^{-1})
0,404	29,57	0,862	30,40
1,265	29,53	2,645	30,04
2,218	30,73	4,354	30,28
3,011	29,59	6,321	30,19
3,995	30,99	8,588	29,48
5,188	29,26	10,557	29,43
6,388	30,62	12,213	30,17
7,691	30,06	14,087	30,20
8,940	29,54	16,290	30,02
9,968	29,84	18,510	28,84

à T et de sa chaleur de dissolution $\Delta \overline{H}^{T}_{\langle Ln \rangle}$ à la température T et pour la concentration $x + dx/2$. Les variations d'enthalpie du dysprosium et de l'erbium sont également déduites de la compilation de Hultgren ([3]). Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux I et II. Les chaleurs de dissolution $\Delta \overline{H}^{T}_{\langle Ln \rangle} = \overline{H}^{T}_{(Ln)} - H^{T}_{\langle Ln \rangle}$ déduites des effets thermiques mesurés en tenant compte des variations d'enthalpie des éléments étudiés entre les températures T et T_0 ont pour expressions

$$\Delta \overline{H}^{957\,K}_{\langle Dy \rangle} = -34,71 + 34,4\, x_{Dy} \text{ kcal.at-g}^{-1},$$
$$\Delta \overline{H}^{963\,K}_{\langle Er \rangle} = -24,87 - 1,2\, x_{Er} \text{ kcal.at-g}^{-1}.$$

Ces droites, dont les coefficients ont été déterminés par la méthode des moindres carrés, ne sont valables que dans les domaines de concentration étudiés (*fig.* 1 et 2). La dispersion maximale observée est respectivement de 3 et 4 %.

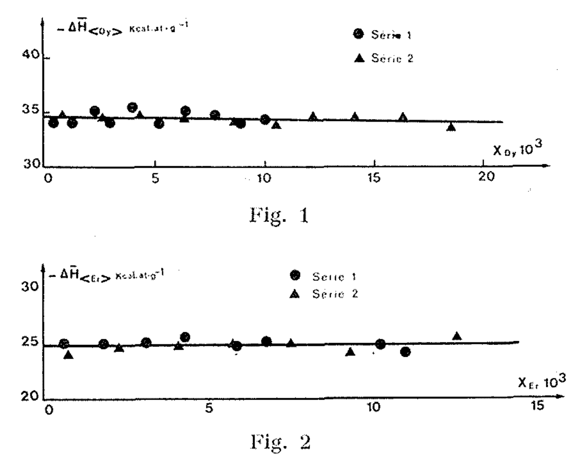


Fig. 1

Fig. 2

En prenant comme référence le dysprosium et l'erbium liquides sous-refroidis à 957 et à 963 K, l'enthalpie partielle se traduit analytiquement par les droites d'équations

$$\Delta \overline{H}_{(Dy)} = -36,44 + 34,4\, x_{Dy} \text{ (kcal.at-g}^{-1}\text{)},$$

et

$$\Delta \overline{H}_{(Er)} = -29,25 - 1,2\, x_{Er} \text{ (kcal.at-g}^{-1}\text{)}.$$

Nous en déduisons les valeurs limites des enthalpies partielles de ces métaux des terres rares dans l'étain

$$\Delta \overline{H}^{\infty}_{(Dy)} = -36,44 \text{ kcal},$$
$$\Delta \overline{H}^{\infty}_{(Er)} = -29,25 \text{ kcal}.$$

ainsi que leurs coefficients d'interaction enthalpique binaire

$$\eta^{Dy}_{Dy} = 34,4 \text{ kcal},$$
$$\eta^{Er}_{Er} = -1,2 \text{ kcal}.$$

TABLEAU II

Erbium

Série 1 : T = 967 K		Série 2 : T = 959 K	
$x_{Er}.10^3$	— Q (kcal.at-g^{-1})	$x_{Er}.10^3$	— Q (kcal.at-g^{-1})
0,616	20,39	0,769	19,38
1,832	20,37	2,320	19,97
3,094	20,48	4,106	20,10
4,303	21,00	5,770	20,30
5,738	20,31	7,494	20,50
7,266	20,67	9,333	19,42
10,207	20,34	10,866	19,87
11,010	19,55	12,517	21,03

Les valeurs de l'enthalpie partielle du dysprosium et de l'erbium sont négatives et très élevées et confirment la décroissance de cette grandeur en valeur absolue observée dans plusieurs systèmes lanthanides-étain [(4) à (7)] en fonction du numéro atomique de l'élément des terres rares. Mme Briaucourt a participé aux analyses des éléments utilisés et alliages obtenus au cours de ces mesures.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) J. C. MATHIEU, F. DURAND et E. BONNIER, *Thermodynamics* 1, *Atomic Energy Agency*, I. A. E. A., Vienne, 1966, p. 75.

(2) R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON et K. K. KELLEY, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, Wiley, New-York, 1963.

(3) R. HULTGREN, R. L. ORR et K. K. KELLEY, *Supplement to selected values of thermodynamic properties of metals and alloys*, University of California, Berkeley, California.

(4) J. R. GUADAGNO, M. J. POOL, S. S. SHEN et P. J. SPENCER, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 2013.

(5) A. PERCHERON, J. C. MATHIEU et F. TROMBE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 848.

(6) C. CHATILLON-COLINET, A. PERCHERON, J. C. MATHIEU et J. C. ACHARD, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 473.

(7) A. BACHA, C. CHATILLON, A. PERCHERON et J. C. MATHIEU, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 680.

Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques, associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G., Domaine Universitaire, B. P. nº 44, 38041 *Saint-Martin-d'Hères,* et *Laboratoire des Terres rares du Centre National de la Recherche Scientifique,* 1, *place Aristide-Briand,* 92190 *Bellevue,*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Stabilité du dianion du naphtalène dans le dioxane et le 2.5-diméthyl-tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. **Alain Essel**, **Bernard Graveron**, **Gérard Merle** et **Christian Pillot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié la possibilité de formation de dianion du naphtalène sous forme de paires d'ions en contact par spectrophotométrie, chromatographie en phase gazeuse et résonnance magnétique nucléaire.
Ce composé est assez stable du fait de l'interaction très forte entre le cation et l'anion et peut être utilisé comme amorceur de polymérisation anionique.

Les hydrocarbures aromatiques peuvent fixer un ou deux électrons pour donner soit un ion radical, soit un dianion [(1), (2)] dont le spectre d'absorption électronique présente un maximum situé vers 550 nm dans le méthyltétrahydrofuranne pour le naphtalène (3).

Le dianion du naphtalène est très basique et réagit avec le solvant pour former du dihydronaphtalène métallé :

+ SH ⟶ + S^-

La réactivité du dianion est si importante que l'on ne peut le conserver que quelques heures à — 80°C [(3), (5)] dans les solvants aprotiques et qu'il réagit immédiatement dans l'ammoniac liquide et les amines [(1), (6), (7)].

Par ailleurs, T. E. Hogen Esch et J. Smid (8) ont montré que le naphtalène-métal peut exister sous trois formes principales :

— ions libres;
— paires d'ions en contact;
— paires d'ions séparés par le solvant.

Les études sur la réactivité des différentes espèces vis-à-vis de la protonation par le solvant, réalisées dans notre laboratoire, ont montré que les paires d'ions en contact réagissent environ 15 fois moins vite que les paires d'ions séparés (6).

C'est sur cette propriété que nous nous sommes basés pour envisager la préparation du dianion du naphtalène dans des conditions de stabilité plus favorables. En l'obtenant sous forme de paires d'ions en contact, nous pouvions espérer voir son temps de demi-réaction multiplié par un facteur important. Nous avons donc mené cette préparation dans le dioxane et dans le 2.5-diméthyltétrahydrofuranne où l'on trouve respectivement 99 et 98 % de paires d'ions en contact (8).

1. Méthodes expérimentales. — Toutes les manipulations sont réalisées sous vide poussé selon les méthodes utilisées au laboratoire [9].

Les spectres d'absorption électronique sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre « Cary 14 ». L'analyse chromatographique sur un appareil « Hewlett Packard 700 » avec des colonnes de 1/8″ et une phase stationnaire « Apiezon », la chromatographie préparative sur un appareil « Varian 90 P » avec des colonnes de 1/4″. Les spectres RMN sont réalisés sur un appareil « Varian » à 60 MHz.

2. Étude spectrophotométrique. — La solution diluée de naphtalène devient verte au contact du lithium métallique (*a*) puis violette après quelques minutes (*b*) :

Les maximums d'absorption sont situés à 555 nm dans le dioxanne et à 543 nm dans le 2.5-diméthyltétrahydrofuranne.

La stabilité de ces composés est remarquable. Par exemple, la disparition du dianion dans le dioxane à 28°C suit la loi cinétique

$$-\frac{d\,[N^{=}]}{dt} = 0{,}088\,[N^{=}] \quad (h^{-1}.mole.l^{-1}).$$

Le temps de demi-réaction est de 8 h environ.

La nature du spectre n'étant pas influencée par une dilution, nous pouvons supposer que nous n'avons pas d'aggrégats.

Si l'on ajoute du naphtalène à la solution de dianion, le pic à 555 nm disparaît, et nous obtenons les pics caractéristiques de l'ion-radical.

Si nous supposons que le transfert électronique (*c*) est quantitatif, nous pouvons estimer le coefficient d'extinction molaire ε du dianion :

Ion-radical naphtalène : $\varepsilon_{322} = 16\,000$ l.mole^{-1}.cm^{-1} [10],

Dianion du naphtalène : $\varepsilon_{555} = 5\,200$ l.mole^{-1}.cm^{-1}.

3. ÉTUDE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — Pour confirmer la formation de dianion, nous avons étudié en chromatographie le produit de la réaction avec le bromure de pentyle. Les pics obtenus sont identifiés par chromatographie préparative et par RMN. Dans le cas du 2.5-diméthyltétrahydrofuranne, on obtient 80 % de dipentyldihydronaphtalène, alors que dans des conditions analogues, l'ion-radical ne donne que 15 % au maximum de dipentyldihydronaphtalène selon la réaction

4. DISCUSSION. — Il paraît possible de préparer le dianion du naphtalène par action du lithium dans des solvants aprotiques où l'on a des paires en contact. Dans ce cas, l'énergie de solvatation nécessaire au saut de potentiel (0,2 à 0,3 V) entre la première et la deuxième réduction du naphtalène ([5]) est remplacée par l'énergie d'interaction électrostatique de la paire d'ions, cette énergie étant supérieure à la première ([6]).

Le dianion du naphtalène peut être utilisé comme amorceur de polymérisation anionique par addition (*d*) ou par transfert (*e*) sur les monomères vinyliques ou diéniques :

Nous avons polymérisé de cette façon l'isoprène et le styrène.

(*) Séance du 2 octobre 1972.

([1]) A. J. BIRCH et M. S. D. PHIL, *Quarterly Review*, 4, 1950, p. 69.

([2]) M. I. TEREKOVA, L. N. KOURKOVSKAVA, E. C. PETROV, N. N. CHAPETKO et A. I. SHATENSHTEIN, *Zhur. Org. Khimi*, 6, 1970, p. 2359.

(3) K. H. J. Buschow et G. J. Hoijtink, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 2501.
(4) G. H. Olive et S. Olive, *Z. Phys. Chem.*, Neue Folge, 42, 1964, p. 145-148 et 327-348.
(5) J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 655.
(6) C. Pillot, *Thèse*, Lyon, 1972 (à paraître).
(7) P. Markov, D. Lasarov et C. Ivanov, *J. Lieb. Ann. Chem.*, 704, 1967, p. 126.
(8) L. L. Chan et J. Smid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4654.
(9) J. P. Pascault, *Thèse*, Lyon, 1970.
(10) D. N. Battacharyya, C. L. Lee, J. Smid et M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 612.

Laboratoire
de Chimie macromoléculaire,
Institut National
des Sciences appliquées,
69621 Villeurbanne,
Rhône.

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination expérimentale de l'impédance d'une couche isolante entourant des particules conductrices en suspension.* Note (*) de Mme **Jeannine Lenoir**, M. **Pierre Jenin**, Mme **Rachida Aït-Idir**, MM. **Gérard Siclet** et **Charles Eyraud**, présentée par M. Maurice Roy.

La capacité d'une couche non conductrice entourant des particules en suspension peut être évaluée si on connaît la valeur de la fréquence pour laquelle la résistivité de la suspension est égale à celle du milieu intergrains.

Au moyen d'une analyse dimensionnelle, Ch. Eyraud et coll. [5] ont établi une relation entre la capacité par unité de surface de l'enveloppe isolante entourant des particules suspendues, et la fréquence pour laquelle la résistivité totale est égale à celle du milieu intergrains. Ils n'ont malheureusement pas donné la limite de validité de leur formule. Nous proposons une analyse plus théorique en étendant la relation de Maxwell [1] au cas d'un courant alternatif et d'un milieu à trois composants électriques dont deux résistances pures.

Considérons une suspension constituée d'un liquide conducteur de résistivité ρ_e et de sphères conductrices de résistivité ρ_i et de rayon a, enrobées d'une fine pellicule de matériau isolant d'épaisseur δ.

A la condition que le volume relatif v des particules soit faible et en écrivant que le flux du vecteur densité de courant total est conservatif pour chaque surface de séparation, on montre que la résistivité de suspension s'écrit

$$\rho = \rho_e \frac{(1-v)\,\rho_e + (2+v)\,\rho_i'}{(1+2\,v)\,\rho_e + 2\,(1-v)\,\rho_i'}, \qquad (1)$$

avec

$$\rho_i' = \rho_e + \frac{r}{a} + j\,\frac{x}{a}. \qquad (2)$$

Les symboles r et x désignent les parties réelle et imaginaire de l'impédance z par unité de surface de l'isolant

$$z = \delta\,.\,\rho_d = r + jx = \delta\,\frac{\gamma}{\gamma^2 + \varepsilon^2\,\omega^2} + j\,\frac{\varepsilon\omega}{\gamma^2 + \varepsilon^2\,\omega^2}, \qquad (3)$$

ρ_d est l'impédance volumique complexe de l'isolant, γ sa conductivité et ε sa permittivité.

Les conditions nécessaires pour que ρ_i' vérifie l'équation (2) sont :

$$\frac{\delta}{a} \ll 1; \qquad \gamma \ll \frac{1}{\rho_i}; \qquad \varepsilon\omega \ll \rho_i.$$

L'expérience montre que les conditions sont satisfaites dans le domaine de fréquence exploré (1 kHz-5 MHz) pour des particules métalliques entourées d'une couche d'oxyde et pour les globules rouges du sang.

Cole [3] utilise les relations (1) et (2) sans préciser les valeurs de r et x. Une étude plus détaillée a été effectuée par Fricke [2] dans le cas d'une suspension d'ellipsoïdes de révolution. Cet auteur vérifie que l'équation (1) s'applique encore sous réserve d'introduire un facteur β qui rend compte de l'excentricité de l'ellipse.

Compte tenu de ces résultats, l'équation générale de la résistivité de suspensions de particules de forme et de nature quelconques est

$$(4)\qquad \rho = \rho_e \frac{(1-v)\,\rho_e + (\beta+v)\left[\rho_i + \frac{r}{a} + j\,\frac{x}{a}\right]}{(1+\beta\,v)\,\rho_e + \beta\,(1-v)\left[\rho_i + \frac{r}{a} + j\,\frac{x}{a}\right]},$$

Wienner [4] démontre que cette expression est valable si les deux phases de la suspension sont des diélectriques. ρ_i est alors nul et ρ_e est représenté par un nombre complexe.

Dans le cas général, x et r sont difficiles à déterminer. Si éventuellement ρ_i est inférieur à ρ_e, le module de l'impédance de la suspension devient égal à ρ_e pour une pulsation ω_0. En tenant compte de l'équation (4) appliquée à des particules sphériques ($\beta = 2$), il vient dans ce cas :

$$(5)\qquad \frac{Z_0^2}{a^2}(4-v) = [\rho_e\,(2+v) + \rho_i\,(4-v)]\,(\rho_e - \rho_i) + 2\,\frac{r_0}{a}\,[\rho_e\,(1-v) - \rho_i(4-v)],$$

avec

$$Z_0^2 = r_0^2 + x_0^2.$$

Si la dispersion du diélectrique a lieu pour des valeurs élevées de la fréquence, r/a devient négligeable et l'équation (5) se réduit à

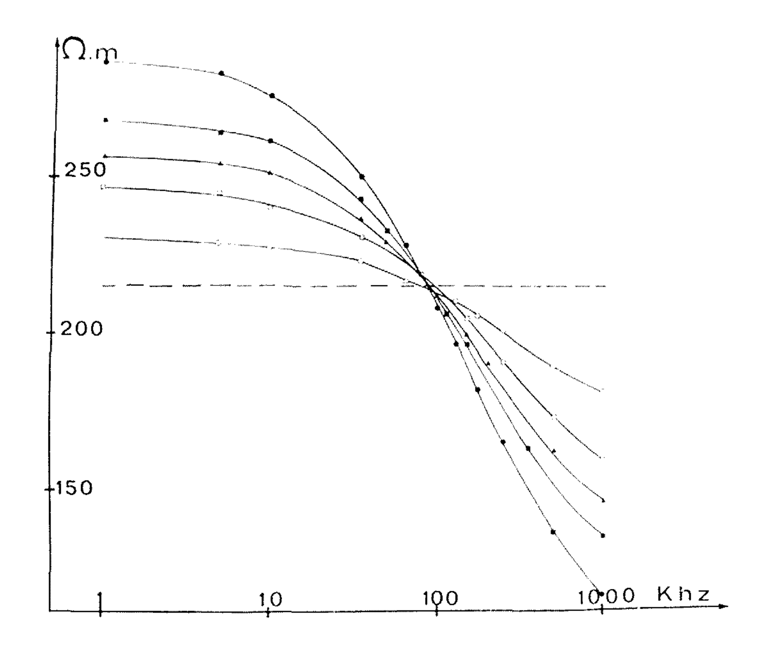
$$(6)\qquad x_0^2 = a^2\left[\rho_e\,\frac{2+v}{4-v} + \rho_i\right](\rho_e - \rho_i) = a^2\,\rho_e^2\,X^2.$$

Le tableau suivant rend compte des variations de X en fonction de v et du rapport ρ_i/ρ_e.

TABLEAU

ρ_i/ρ_e	v	X
0	0,01	0,71
	0,1	0,735
	0,2	0,76
0,25	0,01	0,75
	0,1	0,77
	0,2	0,79
0,50	0,01	0,71
	0,1	0,72
	0,2	0,736

Compte tenu des approximations qui ont été faites, on peut conclure que $x_0 . a^{-1} . \rho_e^{-1}$ est pratiquement indépendant de ρ_i/ρ_e et de v, dans l'intervalle $0 < v < 0{,}2$. Par conséquent, les courbes représentant la variation de $|\rho|$ en fonction de la fréquence, pour différentes valeurs de v, doivent concourir en un point d'ordonnée ρ_e correspondant à une valeur particulière ω_0 de la pulsation. C'est ce que l'on constate pour des suspensions de grains de nickel de 4 μ de diamètre moyen dans une solution de



bromure de sodium dans l'eau ou le diméthylformamide (*figure*). C'est également le cas des suspensions d'hématies dans une solution isotonique. Ainsi se trouve justifiée l'extension de la formule de Maxwell [1] aux particules entourées d'un isolant, faite par Cole [3] ou Wienner [4].

La grandeur ω_0 ne peut être appelée « pulsation critique », comme certains auteurs l'avaient fait auparavant [5], car ce terme est déjà réservé, dans la littérature, pour désigner l'inverse du temps de relaxation, soit $1/\tau$.

Dans le cas particulier où la couche isolante se comporte comme une capacité pure [6], la variation de Z avec la fréquence est connue. La capacité par unité de surface de la couche isolante est alors

$$C_s = \frac{1{,}40}{\omega_0 \, \rho_e \, a}. \tag{7}$$

Nous avons vérifié cette expression à l'aide d'un modèle constitué d'un ensemble de billes d'acier de diamètre 16 mm recouvertes d'une pellicule uniformément mince de polystyrène. Les valeurs C_s de la pellicule diélec-

trique déterminées soit par une mesure directe, soit par la mesure de ω_0 [éq. (7)], concordent parfaitement.

L'analyse théorique proposée ci-dessus valide la méthode de détermination de la capacité de surface des couches isolantes proposée par Eyraud et coll. (5).

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(1) J. C. Maxwell, *Electricity and Magnetism*, Dover Publications Inc., N. Y., 3th edition, 1, 1954, p. 435.

(2) H. Fricke, *Phys. Rev.*, 24, 1924, p. 575.

(3) K. S. Cole, *J. Gen. Physiol.*, 12, 1928, p. 29.

(4) O. Wienner, *Abh. Math. Phys.*, Kl. Sächs, Akad. Wiss. Leipzig, 32, 1912, p. 509.

(5) C. Eyraud, A. Thomasset, R. Lille et D. Berthe, *Comptes rendus*, 265, série D, 1967, p. 508.

(6) P. Jenin, G. Siclet, J. Lenoir et C. Eyraud, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 672.

Université Claude Bernard,
Lyon I,
Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie chimique,
C. N. R. S.,
Équipe de Recherche associée n° 300,
Étude des interphases,
B. P. n° 6.010,
69604 *Villeurbanne,*
Rhône.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de la phénylimino-2-méthyl-3-phényl-5 thiazolidinone-4.* Note (*) de M[lle] **Renée Bally** et M. **Jean-Paul Mornon**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de la phénylimino-2-méthyl-3-phényl-5 thiazolidinone-4 (*fig.* 1) a été entreprise dans le cadre de celle, plus large, de la tautomérie des thiazolinones ([1]). La localisation de la double liaison C=N fait de cette molécule un terme de comparaison.

Fig. 1

Les intensités de 5 440 réflexions ont été enregistrées sur diffractomètre automatique « Siemens » avec le rayonnement Cu K_α. La maille appartient au système triclinique avec les paramètres : $a = 13{,}66 \pm 0{,}05$ Å, $b = 11{,}22 \pm 0{,}05$ Å, $c = 11{,}72 \pm 0{,}05$ Å, $\alpha = 124°25' \pm 30'$, $\beta = 98°26' \pm 30'$,

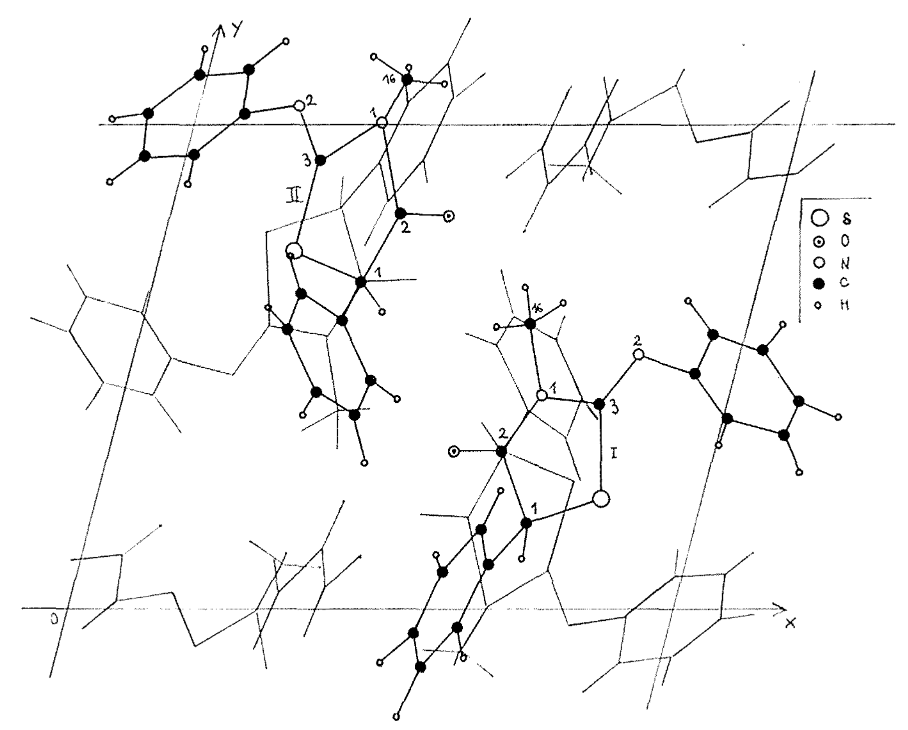


Fig. 2. — Projection de la structure dans le plan $x\,O\,y$ selon l'axe z.

$\gamma = 74^o59' \pm 30'$, $Z = 4$. Après les corrections préliminaires, une étude statistique des données a permis de conclure à une centrosymétrie de la structure. Elle appartient par conséquent au groupe spatial $P\bar{1}$ avec deux molécules indépendantes par unité asymétrique.

Les atomes de soufre, d'oxygène, d'azote et de carbone ont été localisés par le programme Multan [2]. Les atomes d'hydrogène ont été repérés par séries-différences.

Les affinements des positions atomiques (tableau I et *fig.* 2) et des paramètres thermiques par le programme Saphyr ont conduit à la valeur R = 0,07 pour les 5 440 réflexions non pondérées.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques

	Molécule I						Molécule II					
	x	$10^4 \sigma$	y	$10^4 \sigma$	z	$10^4 \sigma$	x	$10^4 \sigma$	y	$10^4 \sigma$	z	$10^4 \sigma$
S.....	0,8347	0.8	0,2270	1	0,1934	1	0,2182	0.9	0,7387	1	0,4610	1
O.....	0,5663	2	0,3299	4	0,3310	3	0,4565	2	0,8156	4	0,3962	3
N (1)..	0,6924	3	0,4421	4	0,3577	3	0,3082	3	0,9431	4	0,5163	4
N (2)..	0,8318	3	0,5223	4	0,3564	4	0,1640	3	1,0388	4	0,6469	4
C (1)..	0,7184	3	0,1790	4	0,1943	4	0,3375	3	0,6788	4	0,3741	4
C (2)..	0,6491	3	0,3241	5	0,3015	4	0,3759	3	0,8175	5	0,4277	4
C (3)..	0,7890	3	0,4176	4	0,3142	4	0,2232	3	0,9270	5	0,5525	4
C (4)..	0,9304	3	0,4890	5	0,3067	4	0,0794	3	1,0272	5	0,6920	5
C (5)..	1,0105	3	0,3911	5	0,3167	5	0,0117	3	0,9399	5	0,6078	5
C (6)..	1,1048	4	0,3605	6	0,2639	6	−0,0694	4	0,9366	6	0,6650	6
C (7)..	1,1179	4	0,4286	6	0,1999	6	−0,0811	4	1,0229	6	0,8091	6
C (8)..	1,0386	4	0,5299	6	0,1923	6	−0,0155	4	1,1110	6	0,8909	6
C (9)..	0,9456	4	0,5625	5	0,2465	5	0,0639	4	1,1159	5	0,8361	5
C (10).	0,6453	4	0,1564	6	−0,0253	5	0,2491	4	0,6478	5	0,1562	4
C (11).	0,6023	4	0,0774	6	−0,1564	5	0,2423	4	0,5748	5	0,0145	5
C (12).	0,5820	4	−0,0562	6	−0,2035	5	0,3130	5	0,4514	6	−0,0680	6
C (13).	0,6072	5	−0,1175	6	−0,1264	6	0,3908	5	0,4018	7	−0,0092	6
C (14).	0,6508	4	−0,0402	5	0,0029	5	0,3982	4	0,4720	6	0,1348	6
C (15).	0,6708	3	0,0969	4	0,0543	4	0,3276	3	0,5961	4	0,2175	4
C (16).	0,6411	4	0,5898	6	0,4667	5	0,3308	4	1,0892	5	0,5774	6
H (1)..	0,7342	28	0,1054	41	0,2212	38	0,3896	27	0,6173	39	0,3971	37
H (2)..	0,5857	32	0,5863	47	0,4881	44	0,2689	34	1,1407	47	0,5589	46
H (3)..	0,6189	32	0,6652	47	0,4373	44	0,3324	34	1,1218	48	0,6503	46
H (4)..	0,6887	32	0,6372	47	0,5274	44	0,3963	33	1,0930	47	0,5550	45
H (5)..	1,0021	32	0,3470	46	0,3542	43	0,0146	30	0,8810	43	0,5132	41
H (6)..	1,1503	33	0,2907	48	0,2683	45	−0,1204	34	0,8853	50	0,6046	47
H (7)..	1,1868	34	0,4020	49	0,1572	46	−0,1381	34	1,0131	49	0,8306	46
H (8)..	1,0524	34	0,5971	49	0,1655	46	−0,0180	35	1,1650	51	0,9937	48
H (9)..	0,8902	31	0,6397	46	0,2524	43	0,1109	33	1,1788	48	0,8877	45
H (10).	0,6702	32	0,2479	47	0,0045	44	0,2020	30	0,7409	43	0,2125	40
H (11).	0,5868	35	0,1138	51	−0,2066	48	0.1825	32	0,5973	46	−0,0359	43
H (12).	0,5384	34	−0,1051	50	−0,3024	47	0.3043	36	0,4000	53	−0,1838	49
H (13).	0,5897	32	−0,2215	56	−0,1569	49	0,4259	38	0,3026	56	−0,0561	52
H (14).	0,6735	33	−0,0936	48	0,0482	45	0,4519	35	0,4363	51	0,1871	48

Les distances intramoléculaires les plus intéressantes sont répertoriées dans le tableau II. La cohésion cristalline est assurée par des interactions de van der Waals.

TABLEAU II

Distances intramoléculaires (en Å)

	Molécule I	$10^3 \sigma$	Molécule II	$10^3 \sigma$
S-C (1)	1,808	8	1,814	8
S-C (3)	1,764	8	1,764	9
C (1)-C (2)	1,537	11	1,521	11
C (2)-N (1)	1,357	11	1,368	11
C (3)-N (1)	1,388	10	1,377	11
C (3)-N (2)	1,257	11	1,273	11
C (2)-O	1,207	11	1,202	11
N (1)-C (16)	1,462	13	1,472	13

Les angles entre le plan du pentagone et les plans des deux cycles benzéniques sont de 87 et 58° pour l'une des molécules et de 86 et 47° pour la seconde.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

(1) J. P. Mornon et B. Raveau, *Acta Crystallographica*, B 27, 1971, p. 95-108; J.-P. Mornon et R. Bally, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 761; J.-P. Mornon et R. Bally, *Acta Crystallographica*, B 28, 1972, p. 2074-2079; R. Bally et J.-P. Mornon, *Comptes rendus*, 274, série C, 1971, p. 609 et *Acta Crystallographica* (à paraître).

(2) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Crystallographica*, A 27, 1971, p. 368-376.

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie associé au C. N. R. S., Université de Paris VI, Tour 16, 4, *place Jussieu,* 75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Limites de validité et correction de la méthode de double concentration utilisée pour les solutions en spectrométrie de fluorescence X*. Note (*) de M. **Bernard Malingrey**, présentée par M. Gaston Charlot.

Même en déterminant les bruits de fond sur chacune des solutions, la méthode de double concentration n'est pas suffisante si la matrice donne un effet inter-élément important vis-à-vis de l'élément à doser. Une technique dérivée du principe des rajouts dosés doit être alors associée à cette méthode de mesure.

La méthode de double concentration (ou de double dilution) utilisée dans le cas de solutions homogènes en spectrométrie de fluorescence X a été présentée [(1) à (9)] pour des solutions solides, mais jusqu'à présent elle a été assez peu utilisée avec des solutions liquides (10). Des écarts parfois importants ont déjà été observés entre les titres obtenus par analyse chimique et ceux calculés par la formule de double dilution [(8), (9)] en spectrométrie de fluorescence X et il est intéressant d'évaluer les limites de cette méthode, surtout dans le cas des solutions liquides pour lesquelles le rapport signal/bruit de fond est généralement plus médiocre.

De tels défauts peuvent être mis en évidence avec des solutions liquides où il y a de forts effets inter-éléments. Ceci est illustré par l'exemple de dosage du cadmium en solution aqueuse à 5 % d'acide chlorhydrique fumant en présence de fortes quantités d'étain (cas de forte exaltation) ou de cuivre (cas d'absorption). Le rapport des concentrations des éléments interférant entre eux varie de 1 à 20 environ avec une solution initiale à 0,5 g/l de cadmium. Ceci n'est pas excessif car cela revient à dire que l'on désire avoir le dosage exact d'un élément présent à environ 5 % dans sa matrice solide, avant mise en solution.

Contrairement aux études déjà publiées, les dilutions nécessaires n'ont pas été réalisées par pesée mais en volume, car il a été montré au préalable que, même pour des solutions qui ne sont pas extrêmement diluées, ceci constitue une approximation suffisante de la théorie de la double concentration. Cette erreur systématique est suffisamment faible pour ne pas être dissociée des erreurs expérimentales de détermination : l'utilisation de la méthode pour des liquides devient plus facile et surtout beaucoup plus rapide.

La formule de double concentration doit être écrite sous la forme :

$$\text{(I)} \qquad I = (n-1)\,\frac{(i_1 - b_1)\,(i_n - b_n)}{(i_1 - b_1) - (i_n - b_n)},$$

I étant l'intensité corrigée, i_1 et i_n les intensités de comptage, b_1 et b_n les bruits de fond mesurés sur les solutions de concentration 1 et $1/n$ (généralement $n = 2$), mais une formule simplifiée et d'utilisation plus rapide

$$\text{(II)} \qquad I = (n-1)\,\frac{(i_1 - b)\,(i_n - b)}{i_1 - i_n},$$

b étant le bruit de fond déterminé par mesure sur le diluant pur, peut être écrite valablement si le rapport signal/bruit de fond est élevé ou si l'interférence de l'élément à doser avec la matrice est faible.

Les mesures de bruit de fond à la longueur d'onde de l'élément à doser (cadmium K_α) sur des éléments présentant un fort effet d'interférence

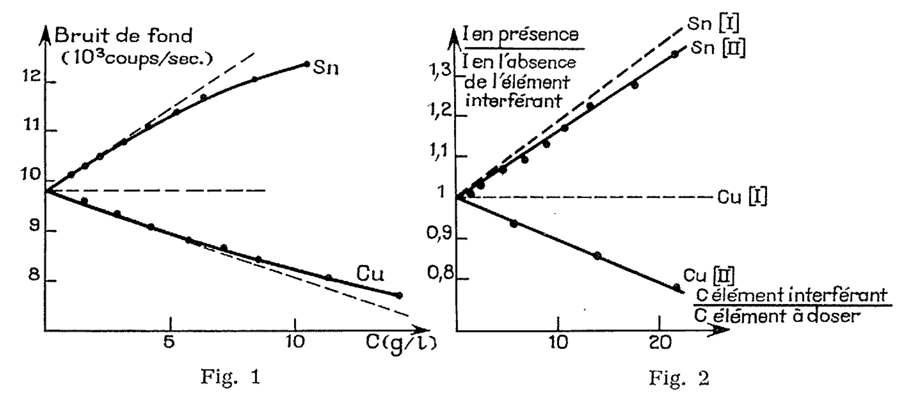


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 2. — Calcul par formule : [I] complète, [II] simplifiée

(cuivre ou étain) montrent (*fig.* 1) que pour des solutions assez concentrées le bruit de fond mesuré sur chaque solution par interpolation classique à partir du bruit de part et d'autre de la raie, ne peut plus du tout être assimilé au bruit de fond mesuré sur le diluant pur.

Cependant, même les résultats obtenus avec la formule (I) et donnés (*fig.* 2) sous forme de rapport, pour une même solution initiale de cadmium, de l'intensité corrigée en présence et en absence de l'élément interférant montrent que la correction apportée par la méthode de double concentration est très insuffisante dès que l'effet d'interférence est notable. Pour tenir compte des propriétés observées, ce n'est pas la concentration de l'élément interférant avec le cadmium qui est portée en abscisse, mais le rapport de la concentration de cet élément à celle du cadmium ([11]).

Une extrapolation linéaire jusqu'à concentration nulle en élément interférant, à partir de trois mesures par dilutions successives ([8]) n'est pas non plus satisfaisante surtout dans le cas de forte exaltation, car le rapport entre les éléments reste inchangé.

La méthode de double concentration corrige mieux avec la formule complète (I) les effets d'absorption que ceux d'exaltation [([8]), ([9])]. Elle

est donc suffisante si l'effet d'absorption n'est pas extrêmement fort (cas du cuivre) ou si celui d'exaltation est réduit (cas du baryum par exemple et à la limite de l'iode). Elle est tout à fait insuffisante en particulier pour le cas limite d'ailleurs, où les deux éléments ne diffèrent entre eux que de deux positions dans la classification de Mendeleiff (cas du cadmium en présence d'étain ou inversement.)

Afin d'avoir une détermination plus convenable dans les cas où la méthode de double concentration n'est pas assez précise, le principe des rajouts dosés lui a été associé. La solution à analyser est progressivement diluée avec une solution connue de l'élément interférant avec l'élément à doser. Chacune de ces nouvelles solutions, plus diluée en élément à doser et plus

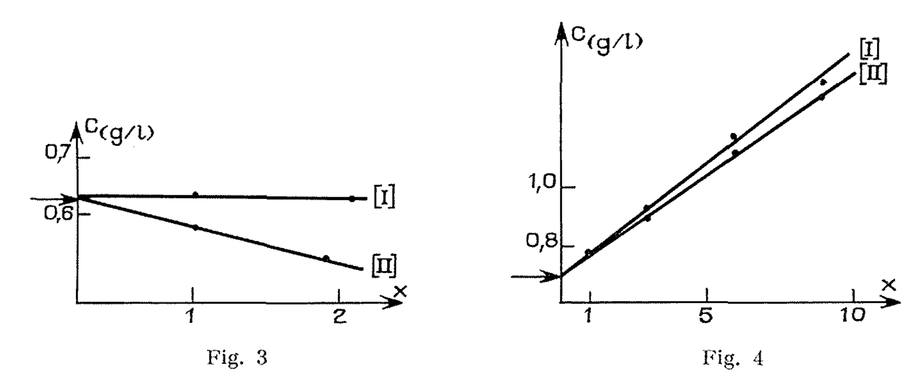


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Dosage de cadmium en présence de cuivre.
Calcul par formule : [I] complète; [II] simplifiée.

Fig. 4. — Dosage de cadmium en présence d'étain.
Calcul par formule : [I] complète; [II] simplifiée.

riche en élément interférant, ce qui a d'ailleurs pour effet, en augmentant l'effet d'interférence, de maintenir de bonnes conditions de comptage, est étudié par la méthode de double dilution : les différents titres de l'élément à doser sont alignés si on porte en abscisse, comme précédemment, le rapport x de la concentration de l'élément interférant dans la matrice à celle de l'élément à doser et éventuellement en la normalisant à la valeur initiale de ce rapport (*fig.* 3 et 4). L'extrapolation pour la valeur $x = 0$ permet d'obtenir la détermination de l'élément à analyser avec une approximation bien meilleure que celle de la méthode de double concentration et la précision est généralement suffisante.

Le titre de l'élément interférant dans la matrice a été obtenu préalablement : puisqu'il s'agit de l'élément prépondérant, le titre est obtenu avec une meilleure approximation soit par calcul direct, soit par itération après rajout. Moyennant l'utilisation des rajouts dosés, la formule (II)

permet néanmoins une extrapolation plus correcte : cette méthode demande en effet moins de déterminations de comptage et présente donc moins de fluctuations statistiques.

Le rajout dosé de l'élément à analyser, selon la conception classique de la méthode, n'a pas été retenu car, en dehors du fait qu'il modifie notablement les conditions de comptage, il ne permet pas de définir l'abscisse initiale.

La limite de validité de la formule simplifiée (II) de double concentration n'est pas spécifique des solutions liquides. Son expression complète (I) est à utiliser, que la solution soit solide ou liquide, chaque fois que le bruit de fond de la solution ne peut plus être confondu avec celui du diluant pur, et ce d'autant plus que le rapport signal/bruit de fond est plus médiocre. Le cas de très forte interférence, tel celui de deux éléments ne différant que de deux positions dans la classification périodique, constitue un cas particulier. Celui-ci ne peut être traité en général qu'avec une certaine approximation par extrapolation à partir d'au moins deux déterminations indépendantes après rajout de l'élément provoquant l'interférence.

(*) Séance du 10 juillet 1972.

(1) R. Tertian, *Comptes rendus*, 266, série B, 1968, p. 617.
(2) R. Tertian, *Spectrochimica Acta*, 23 B, 1968, p. 305.
(3) Rafael Vera Mege, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 42.
(4) R. Tertian, *Chimie analytique*, 51, 1969, p. 525.
(5) R. Tertian, *Spectrochimica Acta*, 24 B, 1969, p. 447.
(6) R. Tertian, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 952.
(7) R. Tertian, *Spectrochimica Acta*, 26 B, 1971, p. 71.
(8) R. Tertian, Rapports préliminaires *Colloquium Spectroscopicum Internationale*, XVI, octobre 1971, I.343.
(9) R. Tertian, *Spectrochimica Acta*, 27 B, 1972, p. 159.
(10) J. Faucherre, B. Grubis, R. Vie Le Sage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 850.
(11) J. Y. Maquet, Communication particulière, juillet 1971.

Laboratoire de Recherches
Kodak-Pathé,
30, rue des Vignerons,
94300 Vincennes,
Val-de-Marne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du diagramme de phase formé par le bioxyde de thorium avec le sesquioxyde de néodyme.* Note (*) de M. **François Sibieude**, Mme **Juliette Coutures** et M. **Marc Foëx** présentée par M. Georges Chaudron.

Cette étude, comme les précédentes recherches de ce type ([1]) a été réalisée au moyen de l'analyse thermique et par radiocristallographie X à haute température. Dans le cas de l'analyse thermique, deux méthodes ont été utilisées, l'une comportant un petit four solaire de 2 kW ([2]), l'autre plus spécialement destinée aux produits les plus réfractaires, mettant en jeu un arc électrique ([3]).

Les travaux antérieurs ont permis de mettre en évidence trois formes cristallines de l'oxyde de néodyme : la première A, hexagonale du type La_2O_3, la seconde H, également hexagonale de structure voisine de la précédente. Enfin la forme X, cubique centrée, stable à une température voisine de la fusion de Nd_2O_3 (environ 2 310°C). Les températures de transition indiquées par les méthodes d'analyse thermique utilisées sont d'environ 2 100°C ($A \rightleftharpoons H$) et 2 200°C ($H \rightleftharpoons X$). L'oxyde de thorium lui-même de forme cubique type fluorite serait stable jusqu'au point de fusion (3 200°C). Toutefois, les courbes d'analyse thermique présentent dans certaines conditions un changement de pente vers 2 600°C, il n'est donc pas exclu que cet oxyde présente une transformation de type λ, semblable à celle mise en évidence par Bredig ([4]) pour UO_2 (au voisinage de 2 300°C).

Lors d'une publication précédente ([5]) l'un de nous a montré l'existence de phases intermédiaires dans le système ThO_2-La_2O_3, le même phénomène se produisant avec ThO_2-Nd_2O_3 et ThO_2-Sm_2O_3. Ces résultats ont été pour une part confirmés par Keller et coll. ([6]).

D'après nos recherches, le diagramme de phases du système ThO_2-Nd_2O_3 (*fig.*) présente les caractéristiques suivantes :

Transition liquide-solide. — Le liquidus est caractérisé par une discontinuité liée à l'existence d'un péritectique (25 mol % de ThO_2).

Région sub-solidus. — On peut considérer trois régions :

a. un domaine correspondant à la dissolution de ThO_2 dans Nd_2O_3, ce dernier se présentant sous ses différentes formes A, H, X;

b. un domaine constitué par la solution solide de Nd_2O_3 dans ThO_2 que nous appelons C (ThO_2) dont la structure est liée à celle de ThO_2 (cubique fluorite);

c. au milieu du diagramme et au-dessus de 1950°C on observe les domaines biphasés C (ThO_2) + ssX et C (ThO_2) + ssA (ou H). Au-dessous de 1950°C on note l'existence d'une série de phases intermédiaires ordonnées.

L'oxyde de néodyme sous sa forme X dissout 25 mol % d'oxyde de thorium pour former une solution solide dont la stabilité thermique augmente faiblement par addition de ThO_2 jusqu'à atteindre un palier péritectique situé à environ 2 400°C. Le point péritectique correspond à la discontinuité signalée plus haut dans le liquidus.

De même les transitions solide-solide entre les différentes formes cristallines sont modifiées. La température de transition X $\rightleftharpoons$ H s'élève légèrement lorsque la teneur en ThO_2 augmente de 0 à 20 mol %. Au-delà on observe un palier qui correspond à la limite des domaines biphasés H + C (ThO_2), C (ThO_2) étant la solution solide cubique de Nd_2O_3 dans ThO_2. Le point péritectoïde lié à la transition H $\rightleftharpoons$ X se situe à 2 250°C et 20 mol % de ThO_2.

De son côté, la transition H $\rightleftharpoons$ A s'atténue très vite par addition d'oxyde de thorium à l'oxyde de néodyme, il n'est plus guère perceptible au-delà de 5 mol %. Le domaine d'homogénéité de la solution solide hexagonale, qui comporte environ 20 mol % ThO_2 à 2 250°C diminue jusqu'à 10 mol % ThO_2 à 1950°C et reste ensuite pratiquement stable jusqu'à la température ambiante.

En ce qui concerne la solubilité de l'oxyde de néodyme dans l'oxyde de thorium, aucune variation importante de solubilité n'a été observée entre les produits fondus examinés à température ambiante après recuit à 1400°C pendant 24 h, et les mêmes produits examinés, *in situ*, à 2 200°C dans la chambre rayons X. La solubilité moyenne ainsi mesurée est de 35 mol % de Nd_2O_3 dans ThO_2 (soit 52 mol % de $NdO_{1,5}$). Keller et coll. [6] ont noté une solubilité un peu plus forte en travaillant sur des échantillons coprécipités et recuits à différentes températures. L'introduction d'oxyde de néodyme en quantité suffisante dans le réseau type fluorite de ThO_2 entraîne l'apparition de raies de surstructure de faible intensité permettant une indexation suivant une maille de type Tl_2O_3 ce qui laisserait supposer une approche de cette structure par un mécanisme jusqu'ici non interprété.

Dans le domaine compris entre les deux solutions solides primaires A et C (ThO_2) et pour des températures inférieures à 1950°C, on note l'existence de phases intermédiaires.

Les diagrammes de poudres de ces phases peuvent s'indexer suivant une maille hexagonale, certaines admettant une maille rhomboédrique de plus petit volume. Elles se caractérisent par la grande taille du paramètre c hexagonal dont la grandeur est voisine d'un multiple entier de la valeur $1/2\ c'$, [c' étant le paramètre suivant l'axe ternaire de la maille A (Nd_2O_3)]. On peut considérer ces phases comme la succession du type compact de couches cationiques en une séquence intermédiaire entre la séquence de la structure type A (La_2O_3) : AB, AB, ... et la séquence ABC, ABC, ... du cubique fluorite (ThO_2).

Il existe une relation simple entre les diagrammes de poudres de la structure A et ceux des structures intermédiaires ici décrites, qui se traduit par un dédoublement des raies de diffraction (101), (102), (201), etc. de la structure A.

La figure montre le domaine d'existence supposé de chacune des phases. On voit en particulier que le diagramme de phase se simplifie au-dessus de 1950°C où seules restent en présence les solutions solides primaires à base d'oxyde de thorium et d'oxyde de néodyme. A partir de 10 mol % ThO_2 les raies d'indices (101), (102), (103), etc. sont dédoublées, ce qui

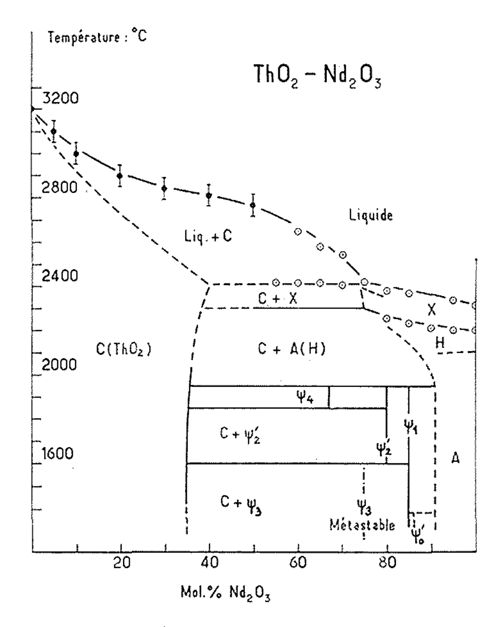


Diagramme de phase du système ThO_2-Nd_2O_3 dans l'intervalle 1350-3 200°C.

indique la présence dès cette composition d'une phase intermédiaire dont la nature n'a pu être déterminée.

Sur le diagramme présenté, on peut noter que les compositions et la stabilité thermique de certaines phases sont analogues pour La_2O_3 et Nd_2O_3. Par contre, la phase ψ_2 (20 ThO_2-80 La_2O_3) ne se retrouve pas dans ThO_2-Nd_2O_3 pour 20 ThO_2-80 Nd_2O_3, où on observe le domaine biphasé ψ_1 + C (ThO_2) pour des températures inférieures à 1600°C. Au-dessus de 1600°C, on note une phase ψ'_2 (20 mol % de ThO_2 environ) dont le diagramme de poudre peut s'indexer suivant une structure à 17 couches (17 H). Enfin entre 10 et 15 mol % de ThO_2, au-dessous de 1350°C on a noté une phase ψ'_0 indexable suivant une maille de très grand para-

mètre c-(33 R). ψ'_0 peut être comparé avec la phase ψ_0 du système ThO_2-La_2O_3 (7). On a rassemblé sur le tableau suivant les paramètres calculés des mailles correspondant à chacune de ces phases :

Tableau

	Température (°C)	Paramètres Å a (hex.)	Paramètres Å c (hex.)
ψ'_0	Ambiante	3,84	99,6
ψ_1	»	3,85	75,7
ψ'_2	1600	3,93	53,4
ψ_3	Ambiante	3,88	27,9
ψ_4	1900	3,99	38,3

(*) Séance du 9 octobre 1972.

(1) M. Foëx et J. P. Traverse, *Rev. int. Htes Temp. et Refr.*, 3, 1966, p. 429.
(2) M. Foëx, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 3, 1966, p. 309.
(3) C. Bonet, F. Sibieude et M. Foëx, *J. of Physics*, E : *Scientific Instruments*, 5, 1972, (à paraître).
(4) M. A. Bredig, *Colloque international du C. N. R. S. sur l'Étude des Transformations cristallines à haute température*, Odeillo, 27 septembre 1971 (Éditions C. N. R. S. en cours).
(5) F. Sibieude, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 130.
(6) C. Keller, U. Berndt, H. Engerer et L. Leitner, *J. Solid State Chem*, 4, 1972, p. 453.
(7) A. Rouanet et F. Sibieude, *Colloque international du C. N. R. S. sur l'Étude des Transformations cristallines à haute température*, Odeillo, 27 septembre 1971 (Édition C. N. R. S. en cours).

Laboratoire des Ultra-Réfractaires,
Centre National
de la Recherche Scientifique,
B. P. n° 5,
Odeillo,
66120 *Font Romeu,*
Pyrénées-Orientales.

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction de l'ion chlororhénate (IV) avec différents polyanions tungstiques*, Note (*) de Mlle **Berthe Charreton** et M. **Régis Meunier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il est possible d'additionner l'élément métallique Re^{IV} sur les séries tungstiques « non saturées » $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$ et $(P_2W_{17}O_{61})^{10-}$ dans le rapport 1/1. Les composés obtenus sont très oxydables; l'oxydation par l'oxygène de l'air est limitée et conduit à des composés du même type, stables, où le rhénium est à l'état Re^{VI}. Une oxydation plus poussée conduit à une séparation de Re (qui n'entre donc plus dans la structure de l'hétéropolyanion) à l'état de perrhenate $Re^{VII}O_4^-$.

Nous avons préparé des hétéropolyanions tungstiques mixtes W_{VI}, Re_{IV} en utilisant le mode général de formation [1] : addition d'un composé de Re_{IV}, sur des hérétopolyanions à structure lacunaire $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$ ou $(P_2W_{17}O_{61})^{10-}$.

De même que pour les nombreux éléments déjà étudiés le composé d'addition obtenu correspond à une série saturée du type $(SiReW_{11}O_{39})^{4-}$ ou $(P_2ReW_{12}O_{61})^{6-}$.

Préparation et étude d'un silico-rhéno$_{IV}$-11 tungstate. — Re^{IV} est introduit sous forme d'hexachlororhénate (IV) d'ammonium $(NH_4)_2ReCl_6$, ce qui permet de réaliser la réaction

$$(SiW_{11}O_{39})^{8-} + ReCl_6^{2-} \rightarrow (SiW_{11}ReO_{39})^{4-} + 6\ Cl^-$$

dont la stoechiométrie montre qu'elle est réalisable sans aucune introduction de réactif étranger : acide, sel de fond, ou tampon, qui d'ailleurs bloquerait la réaction.

Le composé de Re (IV) est préalablement dissous dans l'eau désaérée par un courant d'azote, et la solution doit être utilisée aussitôt, afin d'éviter l'hydrolyse de $ReCl_6$, qui se produit assez rapidement à faible concentration (son acidification empêcherait bien l'hydrolyse, mais perturberait la réaction, comme nous l'avons vu ci-dessus).

Pratiquement, on mélange sous courant d'azote, deux solutions équimolaires des réactifs (concentrations de $0{,}5.10^{-3}$ à 5.10^{-3} M). On observe alors l'apparition d'une coloration bleu-violette intense qui se développe assez rapidement mais la densité optique de la solution, gardée sous atmosphère d'azote, ne prend sa valeur stable que quelques jours après le mélange. Le maximum d'absorption dans le visible se situe à 506 nm, avec un coefficient d'absorption molaire de 3 460 cm^{-1} $(mole/l)^{-1}$ (*fig.* 1); dans l'ultraviolet, le spectre est analogue à celui du silico-12-tungstate, en particulier on observe une bande dont le maximum se situe à 263 nm.

Si l'on fait varier le rapport des concentrations finales de SiW_{11} et Re^{IV} on observe toujours, par spectrophotométrie dans le visible, le seul hétéro-

polyanion mixte correspondant au rapport Re/Si = 1. Pour les rapports Re/Si $\leq$ 1, tout le rhénium entre dans l'hétéropolyanion mixte; dans le cas contraire, $ReCl_6^{--}$ en excès tend à s'hydrolyser, entraînant la formation d'un fin précipité brun d'hydroxyde.

L'addition de chlorhydrate de quinoléine à un mélange équimolaire à l'équilibre des deux réactifs de départ, précipite un sel dont l'analyse confirme les rapports

$$\frac{W}{Si} = 11, \qquad \frac{Re}{Si} = 1, \qquad \frac{\text{Quinoléine}}{Si} = 4.$$

Dans cet hétéropolyanion mixte silico-rhéno-tungstique, il ne semble pas qu'en milieu acide il y ait d'échange Redox entre Re^{IV} et W^{VI}. Le

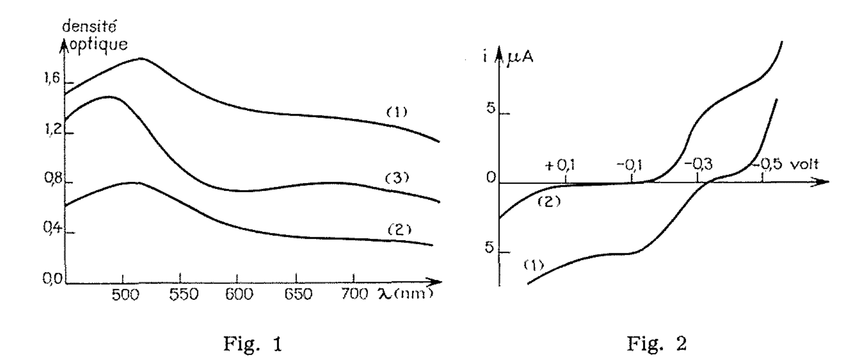


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — $(SiRe^{IV}W_{11}^{VI}O_{39})^{4-}$ (1), $(SiRe^{VI}W_{11}^{VI}O_{40})^{4-}$ (2) et $(P_2Re^{VI}W_{17}^{VI}O_{62})^{6-}$ (3). Solution : 5.10^{-4} M; cuve : 10 mm.

Fig. 2. — $SiRe^{IV}W_{11}^{VI}$ (1) et $SiRe^{VI}W_{11}^{VI}$ (2); $1,25.10^{-3}$ M.

polarogramme (électrode à goutte de mercure) en tampon acétique ne présente pas de vagues anodiques qui correspondraient à l'oxydation de W^{V} en W^{VI}, alors que ces vagues sont très nettes pour les silico-12-tungstate et les silico-métalli-11-tungstate réduits [(2), (3)]; elles devraient apparaître ici également s'il y avait production de $SiRe^{IV+x}W_{11-x}^{VI}W_{x}^{V}$, x pouvant varier de 1 à 3 (l'oxygène et la valence ne sont pas figurés).

Par contre le polarogramme en milieu alcalin NaOH 2 M, NaCl 1 M montre en plus des vagues cathodiques l'apparition immédiate de deux vagues anodiques égales pouvant correspondre à l'oxydation successive des 2 W^{V} : il y aurait formation intermédiaire d'un composé $SiRe^{VI}W_{9}^{VI}W_{2}^{V}$. Par la suite ce composé se dissocie en libérant un oxyde insoluble de rhenium; les vagues anodiques primitives restent sans changement alors que la dernière vague cathodique $E_{1/2} = -1,6$ V disparaît. Cette solution

alcaline est extrêmement oxydable; l'action de l'oxygène redissout le précipité en formant du perrhénate soluble, et la solution contient finalement silicate, tungstate et perrhénate.

Oxydation de $(SiRe^{IV}W_{11}^{VI}O_{39})^{4-}$. — Si l'on abandonne à l'air le composé précédent, il se produit une oxydation limitée, le potentiel entre électrodes de platine et au calomel d'une solution 5.10^{-3} M maintenu à pH constant 4,5 par un tampon acétique augmente de — 300 à + 250 mV et la coloration bleu-violette tend lentement vers le pourpre.

L'évolution cesse au bout de quelques jours, la densité optique ne s'est pas modifiée dans l'ultraviolet mais elle a diminué dans le visible où la bande à 506 nm s'est légèrement accentuée (*fig.* 1). Le coefficient molaire d'absorption est alors 1540 cm^{-1} $(mole/l)^{-1}$. Les mesures de densité optique à 510 et 700 nm de mélanges de rapport Re/SiW_{11} croissant de 0 à 2,5 oxydés par l'air, montrent qu'il se forme toujours un seul composé silico-rhéno-11-tungstique, l'excès de rhénate lorsque Re/Si est supérieur à 1 s'oxydant en perrhénate qui n'absorbe pas dans le visible. Il est possible de précipiter le sel de cinchonine de l'hétéropolyanion mixte formé et les dosages de ReO_4^- dans le filtrat confirment l'existence d'un composé $SiRe^{IV+x}W_{11}^{VI}$, $x \leq 3$ (l'oxygène et la valence ne sont pas figurés).

L'oxydation de $(SiRe^{IV}W_{11}^{VI}O_{39})^{4-}$ en milieu acide et à l'ébullition par un oxydant en excès tel que Ce^{IV} ou H_2O_2 ne se limite pas à ce composé $SiRe^{IV+x}W_{11}^{VI}O_{39}$ obtenu par action de l'oxygène de l'air : Re est éliminé de la structure de l'hétéropolyanion en formant ReO_4^- et l'on obtient du silico-Ce^{IV}-11-tungstate ou du silico-12-tungstate et du silicate suivant l'oxydant utilisé.

Il n'est d'ailleurs pas possible de former un composé renfermant Re^{VII}, par mélange de $K_8SiW_{11}O_{39}$ et $NaReO_4$, et x ne peut être égal qu'à 1 ou 2.

L'oxydation progressive par Ce^{IV} de $(SiRe^{IV}W_{11}^{VI}O_{39})^{4-}$ peut être suivie par potientométrie en milieu H_2SO_4 0, 1 N ou tampon acétique. La réaction est rapide jusqu'à 2 équivalents de Ce^{IV} par Re, le potentiel s'élève alors brusquement et au-delà la réaction devient très lente. La solution oxydée par 2 équivalents de Ce^{IV} a le même spectre que celle oxydée à l'air : le composé formé est donc $SiRe^{VI}W_{11}^{VI}$.

Ce dernier peut également être préparé en l'absence d'air par oxydation électrolytique sur anode de platine, à potentiel constant + 0,1 V, en milieu tampon acétique, d'une solution de $(SiRe^{IV}W_{11}^{VI}O_{39})^{4-}$ la vague anodique (*fig.* 2), $E_{1/2} = - 0,25$ V du polarogramme avec l'électrode de platine tournante de $SiRe^{IV}W_{11}^{VI}$ devient cathodique dès la formation de $SiRe^{VI}W_{11}^{VI}$.

Par contre lors de la réduction électrolytique de $SiRe^{VI}W_{11}^{VI}$ l'échange électronique porte d'abord sur W^{VI}, on ne reforme donc pas $SiRe^{IV}W_{11}^{VI}$.

Nous avons obtenu également $SiRe^{VI}W_{11}^{VI}$ par action de $NaReO_4$ sur une solution de silico-11-tungstate préalablement réduite en $SiW_9^{VI}W_2^{V}$.

Le rendement est faible car la réaction d'oxydoréduction doit être lente si bien qu'une partie de $SiW^{VI}_9W^{V}_2$ se transforme en série « saturée » $SiW^{VI}_{10}W^{V}_2$ [3].

Préparation de l'acide $H_4SiRe^{VI}W^{VI}_{11}O_{40}$. — Le traitement par un mélange de résines échangeuses de cations fortement acide sous forme H^+ et d'anions fortement basique sous forme OH^- d'une solution environ équimolaire de $K_8SiW_{11}O_{39}$ et $(NH_4)_2ReCl_6$ oxydée par l'oxygène de l'air permet de préparer une solution pure de l'acide $H_4SiRe^{VI}W^{VI}_{11}O_{40}$ dont la neutralisation par NaOH nécessite 4 équivalents OH par mole, conformément à la formule proposée.

La solution n'est pas très stable alors que les solutions du sel le sont en milieu tamponné de pH variant de 3 à 7. La dégradation de l'hétéropolyanion se fait entre pH 7 et 9 avec formation, en présence d'air, de silice, perrhénate et tungstate. Sous atmosphère inerte, il ne semble pas y avoir d'échange électronique entre Re^{VI} et W^{VI} quel que soit le pH.

Le remplacement de $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$ *par* $(P_2W_{17}O_{61})^{10-}$ donne des résultats analogues : la réaction d'addition de l'hexachlororhénate se fait également dans le rapport 1/1. Elle est accélérée par chauffage à l'ébullition sous atmosphère d'azote. La coloration de la solution est aussi bleu-violette et le spectre dans l'ultraviolet assez différent de celui de $(P_2W_{17}O_{61})^{10-}$ est très voisin de celui de la série saturée $(P_2W_{18}O_{62})^{6-}$.

L'action de l'oxygène de l'air limite également l'oxydation de Re^{IV} à Re^{VI} et le composé obtenu est très stable, sa coloration est pourpre et le spectre dans le visible a une bande centrée à 488 nm avec un coefficient d'absorption molaire de 2 800 cm^{-1} $(mole/l)^{-1}$. Par dosage du sel de cinchonine la formule $(P_2W_{17}Re^{VI}O_{62})^{6-}$ a été établie.

Analyse. — Le tungstène a été dosé par gravimétrie après précipitation à la cinchonine. Le rhénium a été dosé par polarographie de l'ion ReO_4^- soit en milieu H_2SO_4 3,6 N après isolement du perrhénate soit en milieu NaOH 2 M, NaCl 1 M où W^{VI} n'est pas gênant. Le silicium a été dosé par polarographie de l'ion silico-12 tungstique en tampon acétique. Les teneurs en quinoléine et cinchonine sont déterminées par dosage spectrophotométrique dans l'ultraviolet.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

(1) C. Tourné et G. Tourné, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1124.
(2) G. Hervé, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 219.
(3) A. Tézé et P. Souchay, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 539.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S. nº 146,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la variété* I *de l'arséniate de fer* $FeAsO_4$. Note (*) de M. **Ferdinand d'Yvoire**, présentée par M. Georges Chaudron.

$FeAsO_4$-I cristallise dans le système monoclinique : $a = 5{,}012_6$, $b = 8{,}08_1$, $c = 7{,}56_8$ Å, $\beta = 104^\circ 46_4$, Z = 4, groupe d'espace $P\,2_1/n$. Diverses observations laissent penser que sa structure est apparentée à celle de la variété II orthorhombique. La possibilité de substituer partiellement As par P et Fe par Cr, Sc ou In dans $FeAsO_4$-I indique que As et Fe doivent s'y trouver respectivement en coordination tétraédrique et octaédrique. L'étude par spectroscopie infrarouge des solutions solides diluées $Fe(As_{1-x}P_x)O_4$ ne révèle aucune déformation appréciable des groupements tétraédriques par rapport à la symétrie T_d.

Nous avons précédemment signalé l'existence de trois formes cristallines de $FeAsO_4$: I, II, III, et montré que les formes II et III sont respectivement isotypes avec $ZnSO_4$ et avec le quartz de basse température (1).

La présente Note concerne la forme I. L'analyse du spectre X de poudre par une méthode dérivée de celle de Lipson (2) nous a conduit à formuler l'hypothèse d'une maille monoclinique de paramètre $b = 8{,}08_1$ Å. La détermination des autres paramètres a été effectuée sur ordinateur UNIVAC 1106 selon un programme établi par Taupin (3). Après affinement, on a obtenu les valeurs suivantes relatives à la maille réduite :

$$a = 5{,}012_6, \quad b = 8{,}08_1, \quad c = 7{,}56_8 \text{ Å}, \quad \beta = 104^\circ 46_4.$$

Les extinctions relevées (pour 100 raies observées) sont : $h\,0\,l$: $h + l$ impair ; $0\,k\,0$: k impair. Elles caractérisent le groupe d'espace $P\,2_1/n$.

La densité mesurée par la méthode pycnométrique, 4,354, est en bon accord avec la valeur 4,361 calculée en considérant quatre groupements formulaires par maille.

La structure de $FeAsO_4$-I n'est pas connue. Mais nous avons pu déterminer certaines de ses caractéristiques à partir d'observations concernant : 1° les relations entre $FeAsO_4$-I et II; 2° la substitution isomorphe du fer et de l'arsenic par divers éléments; 3° le spectre d'absorption infrarouge de $FeAsO_4$-I et des solutions solides $Fe(As_{1-x}P_x)O_4$.

1. Nous avons déjà signalé (1) que $FeAsO_4$-II se transforme irréversiblement en $FeAsO_4$-I à 720°C sans que l'ATD révèle aucun effet thermique. Nous avons observé depuis, que la transformation inverse, I → II, se produit partiellement lors d'un broyage prolongé à la température ordinaire. [Il ne semble pas qu'on puisse attribuer ce phénomène à une élévation locale de la température au cours du broyage car la variété I ne subit

aucune transformation lorsqu'on la porte à 750°C et la refroidit ensuite lentement (8°C/h) jusqu'à 20°C.]

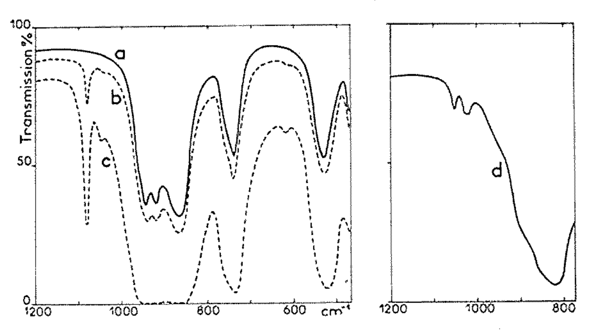
Le caractère quasi athermique de la transformation II → I et la possibilité de réaliser la transformation inverse par une simple action mécanique laissent supposer une parenté entre les deux structures. On remarque, du reste, que le groupe d'espace de la forme I, $P2_1/n$, est un sous-groupe de celui de la forme II, $Pbnm$, ce qui permet d'envisager une correspondance entre les deux mailles. Cependant, la comparaison des paramètres montre que la transformation d'une variété en l'autre s'accompagnerait d'une déformation importante du réseau; seule la distance, $a \sin \beta$, entre les plans (100) resterait pratiquement inchangée :

	$a \sin \beta$ (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å³)
I.......	4,854	8,081	7,568	104,46	296,85
II.......	4,851	8,998	6,475	90	282,63

2. Quelles que soient les relations structurales entre les variétés I et II, il nous a paru intéressant de rechercher si la coordinence de l'arsenic et celle du fer dans la variété I avaient mêmes valeurs que dans la variété II, à savoir 4 et 6. Dans ce but, nous avons examiné les possibilités de substituer dans $FeAsO_4$-I, d'une part As par P, d'autre part Fe par divers éléments trivalents, Al, Ga, Cr, Sc, In : des solutions solides répondant aux formules $Fe(As_{1-x}P_x)O_4.2H_2O$ et $(Fe_{1-x}M^{III}_x)AsO_4.2H_2O$ ont été préparées par voie humide à 100-130°C puis déshydratées par chauffage et portées à des températures comprises entre 700 et 1000°C. Les produits obtenus ont été examinés par diffraction des rayons X.

Les résultats montrent que, pour tous les substituants étudiés, lorsque x est faible ($\sim 0{,}1$), il se forme des solutions solides de type $FeAsO_4$-I dont les paramètres cristallographiques diffèrent nettement de ceux du composé pur.

Le remplacement de As par P dans $FeAsO_4$-I permet de considérer que l'arsenic y est en coordination tétraédrique; c'est en effet la seule connue pour P^V vis-à-vis de l'oxygène. De même, le remplacement de Fe^{III} par Cr^{III} (pratiquement toujours en coordination octaédrique) et par Sc^{III} et In^{III} dont les rayons ioniques sont très supérieurs à celui de Fe^{III} permet de considérer le fer comme hexacoordonné. Malgré le caractère partiel des substitutions, les conclusions précédentes sont valables pour la totalité de l'arsenic et du fer présents dans $FeAsO_4$-I si l'on admet une distribution ordonnée de ces atomes. Dans ce cas en effet, les caractéristiques cristallographiques ($P2_1/n$, $Z = 4$) excluent la présence simultanée d'arsenic en des sites tétraédriques et octaédriques et il en est de même pour le fer.



Spectres infrarouges de : (*a*) $FeAsO_4$-I,
(*b*) et (*c*) $FeAs_{0,995}P_{0,005}O_4$-I, (*d*) $FeAs_{0,995}P_{0,005}O_4.2\,H_2O$.

3. Le spectre d'absorption de $FeAsO_4$-I (courbe *a*) présente, dans la région 1000-800 cm^{-1}, des bandes intenses attribuables aux vibrations de valence des groupements AsO_4.

Au contraire, aucune bande n'apparaît dans le domaine 700-550 cm^{-1} dans lequel on observe généralement les vibrations de valence des groupements FeO_4 [4]. Ce fait est en accord avec l'hexacoordinence du fer mise en évidence par l'étude des substitutions.

De plus, nous avons étudié le spectre des solutions solides diluées $Fe(As_{1-x}P_x)O_4$-I ($x = 0,002$ à $0,02$) suivant la méthode préconisée par Tarte [4] (courbes *b* et *c*). L'examen des bandes caractéristiques de PO_4 ne met en évidence aucune déformation appréciable des groupements tétraédriques par rapport à la symétrie T_d. En effet, la vibration ν_3 apparaît dégénérée, sous forme d'une bande fine, unique, à 1080 cm^{-1}. (La bande décelable à 1045 cm^{-1} peut difficilement être considérée comme une composante de ν_3 en raison de sa très faible intensité; elle représenterait peut-être le mode ν_1 devenu actif par un effet de symétrie de site.) On observe de même ν_4 sous forme d'une bande unique, faible, à 620 cm^{-1}.

A titre de comparaison, nous avons reproduit (courbe *d*) une partie du spectre infrarouge d'une solution solide de l'hydrate $Fe(As_{1-x}P_x)O_4.2\,H_2O$ ($x = 0,005$) : l'aspect des bandes dues à PO_4 montre ici clairement la non dégénérescence du mode ν_3, indiquant très probablement une déformation des groupements tétraédriques.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

[1] F. D'Yvoire et M. Ronis, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 955.
[2] H. Lipson, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 43-45.
[3] D. Taupin, *J. Appl. Cryst.* 1, 1968, p. 178-181.
[4] P. Tarte, *Mém. Acad. Roy. Belg.*, 35, fasc. 4 *a* et 4 *b*, 1965.

Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles, Université de Paris-Sud,
Bât. 414,
91405 *Orsay,*
Essonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination polarographique des constantes de formation en solution aqueuse des complexes cuivreux des 2 et 4-aminopyridines.* Note (*) de MM. **Yves Couturier** et **Christian Petitfaux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction en deux étapes monoélectroniques des complexes cuivriques des 2 et 4-aminopyridines permet de déterminer les constantes de formation en solution aqueuse des complexes cuivreux intermédiaires. Les valeurs obtenues sont comparées avec celles des complexes du même ion métallique avec la pyridine et la 3-aminopyridine.

La réduction à l'électrode à goutte de mercure des complexes cuivriques des trois aminopyridines intervient en deux étapes monoélectroniques et réversibles quelque soient le pH des solutions préparées et l'excès de complexant introduit. Il y a passage par des complexes cuivreux intermédiaires. Pour le dérivé substitué en position 3, il nous a été possible de déterminer à la fois les constantes de formation des espèces cuivriques et cuivreuses [1]. Par contre, dans le cas des deux autres complexants, la première vague de réduction interfère avec celle relative à l'oxydation anodique du mercure. Cela empêche d'évaluer exactement le potentiel de demi-vague correspondant et donc de connaître la stabilité de la série des complexes cuivriques. Cependant, la méthode polarographique reste intéressante pour étudier les complexes cuivreux.

L'absence d'espèce nettement majoritaire même en présence d'un large excès de complexant conduit à envisager la méthode des complexes successifs établie par Deford et Hume [2]. Cependant, dans notre cas, il apparaît une difficulté supplémentaire car le potentiel de demi-vague $(E_{1/2})_s$ propre aux ions cuivreux simples et l'intensité $(i_D)_s$ de leur courant de diffusion ne sont pas directement mesurables : les ions cuivriques libres sont en effet directement réduits à l'état de métal amalgamé.

Nous avons séparé dans l'expression du potentiel de demi-vague $(E_{1/2})_c$ mesuré lors de la réduction de la série des complexes cuivreux $[CuL]^+$ (avec L le dérivé pyridinique sous sa forme neutre) les grandeurs relatives aux complexes et à l'ion simple. Il vient à 20°C et en exprimant les potentiels en volts :

$$\sum_n \beta_n [L]^n = \exp[Y - 17,2\,(E_{1/2})_c - \log(i_D)_c], \qquad \text{avec} \quad Y = 17,2\,(E_{1/2})_s + \log(i_D)_s.$$

La valeur du paramètre Y a été précédemment [1] déduite de l'étude de la réduction des cupriammines dans les mêmes conditions expérimentales (milieu $NaNO_3$ 1 M, concentration de l'ion métallique de l'ordre de 2.10^{-4} M et appareillage identique) en introduisant un excès d'ammoniaque suffisant

pour que les deux étapes monoélectroniques observées soient respectivement :

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 1\,e^- \rightarrow [Cu(NH_3)_2]^+ + 2\,NH_3,$$
$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} + 1\,e^- \rightarrow Cu^0\,(Hg) + 2\,NH_3.$$

Nous avons obtenu la valeur moyenne Y = 1,92 en convenant d'exprimer l'intensité des courants de diffusion en microampères pour que l'un des

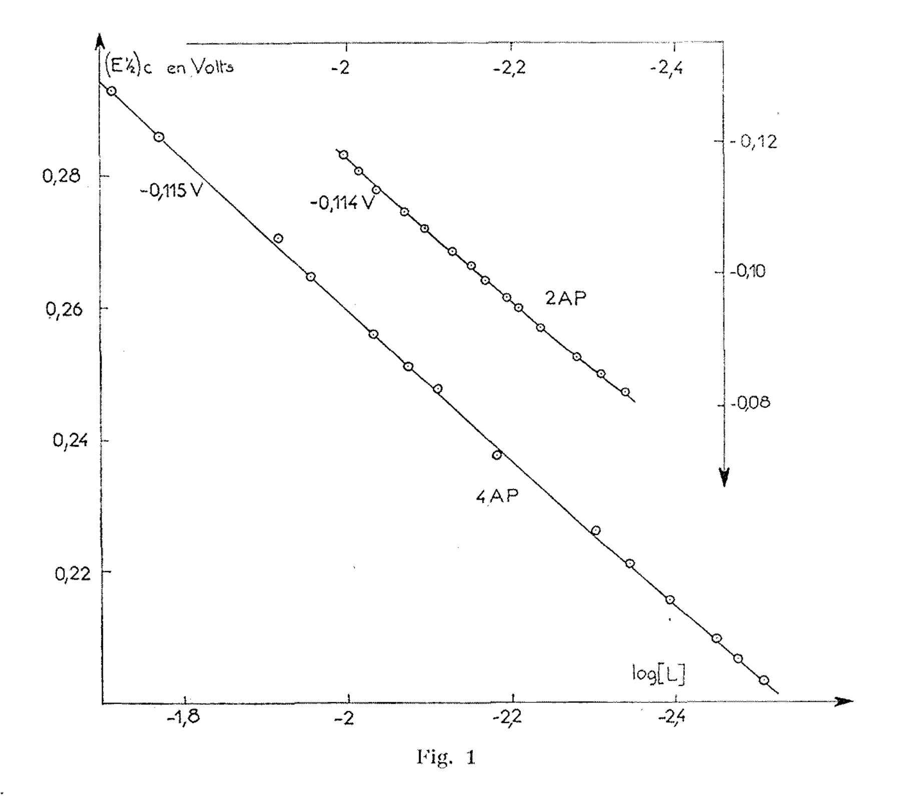


Fig. 1

deux termes contenus dans l'expression de Y ne soit pas négligeable par rapport à l'autre.

Les courbes de variation du potentiel de demi-vague $(E_{1/2})_c$ en fonction de la concentration en complexant libre L sous la forme neutre sont représentées sur la figure 1. Les limites inférieures de la zone de concentration utilisable sont imposées par la nécessité d'obtenir une vague suffisamment séparée de celle due à la réduction des complexes cuivriques. L'irréversibilité observée pour les trop gros excès de complexant et surtout la précipitation d'un complexe cuivrique dans le cas de la 4-aminopyridine conduisent à des limites supérieures à respecter. En outre, le pH de chaque solution est voisin de la constante d'acidité pK_a du complexant

(*voir* tableau) pour opérer en milieu tamponné et éviter la précipitation d'hydroxyde cuivrique. Dans ces conditions nous avons tenu compte de la fraction d'ions aminopyridinium pour calculer la concentration en complexant libre.

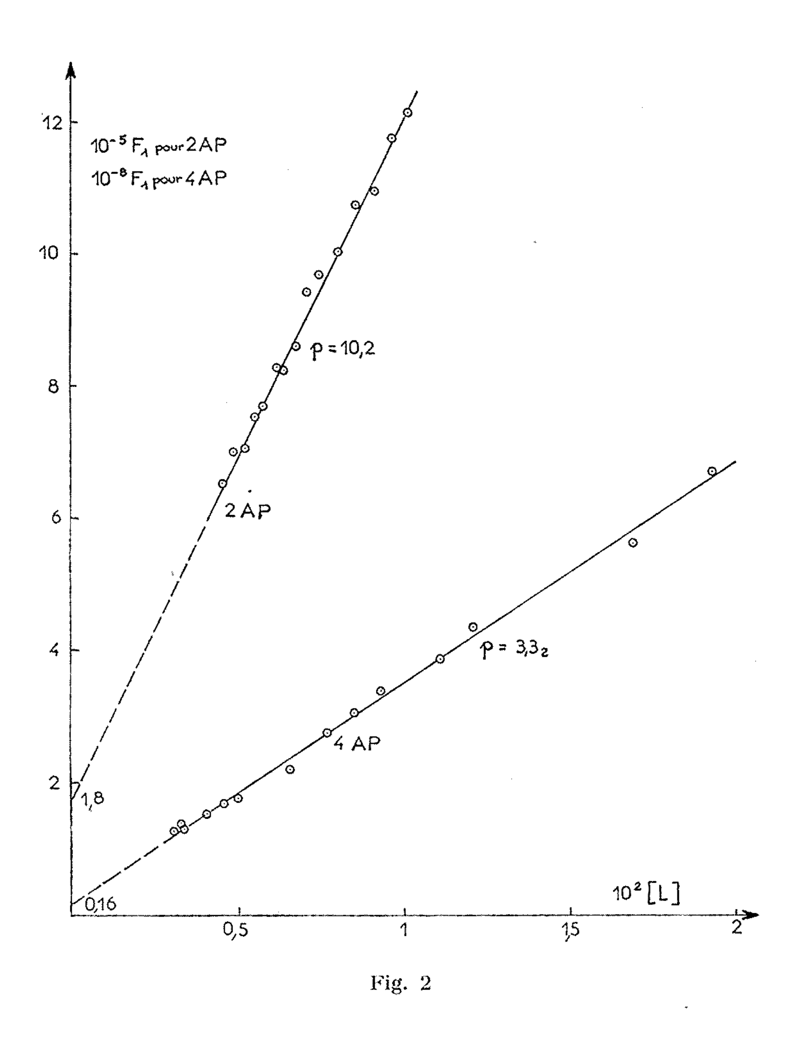


Fig. 2

La non linéarité des courbes obtenues montre la formation de complexes successifs. Les pentes extrapolées vers les gros excès de complexant montrent que chaque complexe d'ordre supérieur contient probablement deux molécules organiques par ion métallique. En effet, leurs valeurs sont voisines de — 0,116 V correspondant d'après les relations de Souchay et Faucherre ([3]) à l'existence d'un complexe de rapport ion métallique/complexant égal à 1/2 lorsque la réduction met en jeu un seul

électron. D'ailleurs, la linéarité des fonctions de Leden F_1 correspondantes, définies par la relation

$$F_1 = \frac{\sum_n \beta_n [L]^n - 1}{[L]} = \beta_1 + \beta_2 [L] + \ldots + \beta_n [L]^{n-1}$$

et représentées sur la figure 2 en fonction de la concentration en complexant libre L, confirme que la valeur maximale du nombre de formation n est égale à 2. L'ordonnée à l'origine et la pente de chacune de ces deux droites sont alors respectivement égales aux valeurs des constantes de formation β_1 et β_2 rassemblées dans le tableau.

TABLEAU

		pyridine ([1])	2-amino pyridine	3-amino pyridine ([4])	4-amino pyridine
pK_a		5,47	$7,03_5$	6,41	9,53
$\log \beta_1$	graphiquement	4,84	5,25	5,3	7,2
	par le calcul	–	5,28	5,47	7,03
$\log \beta_2$	graphiquement	7,58	8,01	8,0	10,52
	par le calcul	–	8,00	7,97	10,53

Pour éviter l'extrapolation graphique nécessaire à la détermination de β_1, nous avons également exploité les différents couples $\left(\sum_n \beta_n (L)^n, [L]\right)$ par une méthode de moindres carrés. Les meilleures valeurs obtenues après affinage d'une manière identique à celle précédemment utilisée dans le cas des complexes cuivriques et cuivreux de la 3-aminopyridine ([4]) sont également indiquées dans ce tableau. Enfin, nous y avons inclus nos résultats antérieurs sur les complexes cuivreux de la pyridine ([1]) et de la 3-aminopyridine ([4]). La comparaison de ces différentes valeurs confirme accessoirement l'augmentation de la stabilité des complexes lorsque la basicité du complexant croît. En outre, elle montre nettement l'influence de l'encombrement stérique de la fonction substituante dans le cas du dérivé substitué en position 2. Malgré la plus grande basicité de ce complexant, les constantes de formation de ses complexes sont seulement égales à celles trouvées dans le cas de la 3-aminopyridine.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

([1]) Y. Couturier et C. Petitfaux, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([2]) D. Deford et D. Hume, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5321.
([3]) P. Souchay et J. Faucherre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 529.
([4]) Y. Couturier et C. Petitfaux, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

Laboratoire de Chimie minérale II,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51100 *Reims,*
Marne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la réaction de Prins entre des alcools β-éthyléniques et le formaldéhyde.* Note (*) de MM. **René Gelin**, **Robert Henry** et Mme **Suzanne Gelin**, présentée par M. Georges Champetier.

Les alcools β-éthyléniques conduisent dans la réaction de Prins avec le formaldéhyde à des tétrahydropyrannols-4 ou à des hydroxyméthyl-3 tétrahydrofurannes selon le degré de substitution de la double liaison sur le carbone γ.

Le butène-3 ol-1 conduit au tétrahydropyrannol-4 par condensation avec le formaldéhyde en présence d'acide sulfurique [(1), (2)] :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{HCHO,\ H^+}$$ [tétrahydropyranne à OH en 4]

Avec les alcools primaires β-éthyléniques :

$(RR')\,C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2OH$ [(I *a*) $R{=}R'{=}CH_3$; (I *b*) $R{=}H, R'{=}CH_3$],

la nature des produits de la réaction varie avec le degré de substitution en γ sur la double liaison.

a. Si la double liaison est disubstituée par deux groupes méthyle (I *a*) il se forme le diméthyl-2.2 hydroxyméthyl-3 tétrahydrofuranne (II *a*) :

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{HCHO,\ H^+}$$ [tétrahydrofuranne : CH_2OH en 3, CH_3, CH_3 en 2]

(I *a*) (II *a*)

b. Si la double liaison est monosubstituée (I *b*), la condensation conduit à un mélange de méthyl-3 tétrahydropyrannol-4 (III *b*) et de méthyl-2 hydroxyméthyl-3 tétrahydrofuranne (II *b*) :

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{HCHO,\ H^+}$$ [tétrahydropyranne : OH en 4, CH_3 en 3] + [tétrahydrofuranne : CH_2OH en 3, CH_3 en 2]

(I *b*) (III *b*) 80 % (II *b*) 20 %

La molécule d'alcool β-éthylénique présente deux sites réactifs : la double liaison qui peut subir une addition électrophile de CH_2OH^+ et la fonction alcool qui est susceptible de donner un hémiacétal. La formation du

tétrahydrofuranne (II) ne peut s'interpréter que par l'addition sur la double liaison rendue plus nucléophile par les substituants [3]. Dans le cas d'une disubstitution, l'addition se fait sur le carbone 3 pour conduire au carbocation tertiaire le plus stable :

$$(CH_3)_2\overset{+}{C}-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH \rightarrow (II\,a)$$

Dans le cas d'une monosubstitution, l'addition sur la double liaison peut donner deux carbocations dont les stabilités ne doivent pas être très différentes :

$$CH_3-\overset{+}{CH}-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH \rightarrow (II\,b) \qquad CH_3-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-\overset{+}{CH}-CH_2-CH_2OH \rightarrow (III\,b)$$

Il paraît difficile d'expliquer la formation préférentielle du tétrahydropyrannol (III b) par une orientation de l'addition sur la double liaison, mais il faut plutôt invoquer une participation de l'hémiacétal, mécanisme proposé pour le butène-3 ol-1 [4] :

$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{CH_2OH^+} CH_3-CH=CH-CH_2-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{+}{O}}}-CH_2OH$$

$$\xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH=CH-CH_2-O-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{H_2O,\,-H^+} (III\,b).$$

La structure des tétrahydrofurannes est établie par spectroscopie de RMN et par voie chimique. Le diméthyl-2.2 hydroxyméthyl-3 tétrahydrofuranne (II a) a été synthétisé par une autre voie en appliquant la méthode décrite pour le diphényl-2.2 hydroxyméthyl-3 tétrahydrofuranne [5]. L'ester paraconique issu de la réaction de Reformatsky entre le bromosuccinate d'éthyle et l'acétone est réduit par $LiAlH_4$ en méthyl-4 hydroxyméthyl-3 pentanediol-1.4. Ce dernier se cyclise par l'acide p-toluènesulfonique en tétrahydrofuranne (II a) identique à celui obtenu dans la réaction de Prins. La fonction alcool primaire est oxydée en acide correspondant par le mélange sulfochromique.

$$CO_2Et-CH_2-CHBr-CO_2Et \xrightarrow{Zn\,(CH_3)_2CO} \text{lactone (O=, O, } CO_2Et, CH_3, CH_3)$$

$$\xrightarrow{LiAlH_4} (CH_3)_2\underset{\displaystyle HO}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{APTS} (II\,a)$$

Le mode opératoire de la condensation est celui de Hanschke ([1]) :

Diméthyl-2.2 *hydroxyméthyl*-3 *tétrahydrofuranne* (II *a*) : Rdt 45 %; $\acute{E}_{18}$ 105°; n_D^{23} 1,4502. Spectre de RMN (δ.10⁻⁶ exprimé par rapport à la référence interne TMS) : 1,05 (*s*, 3 H); 1,25 (*s*, 3 H); 1,5-2,3 (*m*, 3 H); 3,55 (*d*, 2 H); 3,6-3,9 (*m*, 2 H).

Diméthyl-2.2 *acétoxyméthyl*-3 *tétrahydrofuranne* : Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$) : 1,05 (*s*, 3 H); 1,25 (*s*, 3 H); 2 (*s*, 3 H); 1,5-2,4 (*m*, 3 H) ; 3,75 (*t*, 2 H); 4,05 (*d*, 2 H).

Acide diméthyl-2.2 *tétrahydrofuranne carboxylique*-3 : F 72°. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$) : 1,2 (*s*, 3 H); 1,45 (*s*, 3 H); 2,1-3 (*m*, 3 H) ; 3,55-4,2 (*m*, 2 H).

Méthyl-2 *hydroxyméthyl*-3 *tétrahydrofuranne* (II *b*), séparé par CPV sur colonne Craig : n_D^{19} 1,4560. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$) : 1,2 (*d*, 3 H); 1,5-2,3 (*m*, 3 H); 3,1-4,1 (*m*, 5 H).

Méthyl-3 *tétrahydropyrannol*-4 (*mélange* cis-trans) (III *b*) : Les caractéristiques sont en accord avec ([6]). Ce composé a été isolé lors de la réaction de Prins entre le formaldéhyde et le butène-1 ([6]).

(*) Séance du 2 octobre 1972.

([1]) E. Hanschke, *Chem. Ber.*, 88, 1955, p. 1053.
([2]) R. Gelin, R. Henry et S. Gelin, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 254.
([3]) C. Agami, *Ann. Chim.*, 10, 1965, p. 33.
([4]) S. A. Ballard, R. T. Holm et P. H. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5734.
([5]) R. K. Hill et S. Bonza, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 317.
([6]) M. Hellin, M. Davidson, D. Lumbroso, P. Giuliani et F. Coussemant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2974.

Département de Chimie organique,
Institut National
des Sciences appliquées,
Laboratoire de Chimie organique,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés hexahydrogénés des phénanthridones obtenus par la réaction de Bich.* [1] Note (*) de MM. **Anastase Michailidis, Jean-Paul Brouard** et **Albert Resplandy**, présentée par M. Roger Heim.

L'hydrogénation des phénanthridones par action du sodium dans l'ammoniac liquide conduit systématiquement à la formation de deux hexahydro-7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridones isomères *cis* et *trans* qui syncristallisent.

Nous avons signalé [2] comment, en utilisant un excès de sodium pour débenzyler la benzyl-5 phénanthridone dans l'ammoniac liquide, nous étions allés au-delà de la scission souhaitée et nous avions obtenu un dérivé hexahydrogéné, F 174°C, différent des hexahydro-7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridones (I), décrites soit par Taylor et Strojny [3], soit par Masamune et coll. [4] et dont les points de fusion varient de 211 à 226°C.

En revanche, le point de fusion de notre produit est le même que celui de l'hexahydrophénanthridone préparée par Albert et coll. [5] en traitant une solution hydroéthanolique de phénanthridone par un gros excès d'amalgame de sodium. La constitution de ce produit n'était toutefois pas élucidée. En raisonnant par élimination, ce composé ne pouvait logiquement être qu'une hexahydro-1.2.3.4.1 *a*.5 *a* phénanthridone (II).

I

II

Or, cette déduction allait se trouver infirmée par les résultats de l'étude de l'acide hexahydrophénanthridone-6 carboxylique-7 (III), F 265°C, que nous avons obtenu sensiblement dans les mêmes conditions [2]. En effet, sous l'action de la chaleur, cet acide se décarboxyle et perd deux atomes d'hydrogène pour donner la tétrahydro-7.8.9.10 phénanthridone (IV), décrite par plusieurs auteurs [[4], [6], [7], [8]] et dont la constitution a été confirmée par spectrographie infrarouge, de masse et de RMN.

Cette dégradation implique la saturation initiale du cycle C et l'identification du produit de départ à l'acide hexahydro-7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridone-6 carboxylique-7 (III). La décarboxylation thermique est classique, la perte d'hydrogène correspond à la formation d'une molécule plus stable au niveau du cycle médiant. Rappelons en outre que l'équilibre tautomérique phénanthridone/phénanthridinol a pu être mis en évidence par plusieurs réactions [[8], [9]].

IV

III

Le fait que l'acide phénanthridone-6 carboxylique-7 s'hydrogène au noyau C nous a incités à reprendre l'étude de cette hexahydrophénanthridone, F 174°C, dont le point de fusion pourtant bien net s'écarte notablement de ceux des composés de référence et que nous supposions hydrogénée au noyau A.

Nous avons d'abord remarqué que ce dérivé, F 174°C, présente un maximum d'absorption dans l'ultraviolet à 250 nm comme les *cis* et *trans*-hexahydro-7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridones de Masamune et coll. (4) pour lesquelles ces auteurs indiquent respectivement λ_{max} (EtOH) : 250 et 249 nm.

La réduction du carbonyle allait ensuite nous apporter d'autres précisions d'autant que nous disposions de références portant sur l'hydrogénation totale, soit du cycle A, soit du cycle C. Un traitement par l'hydrure

V

V bis

VI

VI bis

de lithium aluminium nous a fourni de l'octahydrophénanthridine que nous n'avons pas réussi à cristalliser et dont le chlorhydrate possède le même point de fusion que celui de la *cis*-octahydro-1.2.3.4.1 *a*.4 *a*.5.6

phénanthridine ([8]). Cependant l'absorption dans l'ultraviolet de la base λ_{max} (EtOH) = 250 et 303 nm correspond à celle des *cis* et *trans*-octahydro-5.6.7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridines (V) et (V *bis*) de Masamune et coll. ([4]), qui indiquent respectivement λ_{max} (EtOH) = 253 et 303 nm, alors que ces caractéristiques spectrales, λ_{max} (EtOH) = 266 et 273 nm, des *cis* et *trans*-octahydro-1.2.3.4.1 *a*.4 *a*.5.6 phénanthridines, (VI) et (VI *bis*), de Masamune et coll. ([10]), diffèrent nettement.

Aucun élément déterminant, quant à la structure chlorhydrate n'est apporté par le spectre infrarouge : ν_{max} = 1490, 1460 et 1440 cm^{-1}.

Le spectre de RMN de notre dérivé octahydrogéné correspond assez bien à celui qui à été publié par Masamune et coll. ([11]) pour la *cis*-octahydro-5.6.7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridine. Si cette donnée recoupe celles de la spectrographie ultraviolette, cela n'explique toujours pas pourquoi notre hexahydrophénanthridone ne s'identifie pas à l'une de celles qui ont été décrites et nous avons cherché une autre confirmation de structure.

Une preuve formelle que le produit F 174°C est hydrogéné au noyau C a finalement été apportée en effectuant le traitement thermique qui nous avait permis de décarboxyler (III) et qui nous a encore conduit à la tétrahydro-7.8.9.10 phénanthridone (IV).

Restait à élucider la raison pour laquelle le point de fusion de notre hexahydrophénanthridone différait de celui des substances de référence. Nous avons été mis sur la voie en remarquant que Masamune et coll. ([10]) indiquaient que le point de fusion en mélange de leurs dérivés *cis* (F 211-212°C) et *trans* (F 220-221°C) s'abaissait à 180-190°C. Il nous est alors apparu que nous pouvions être en présence d'un tel mélange. Nous avons effectivement vérifié par chromatographie en phase vapeur la coexistence de deux composés en quantités sensiblement égales. Selon toute vraisemblance, Albert et coll. ([5]) ont aussi obtenu ce mélange syncristallisé.

De même, notre octahydro-5.6.7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridine a été facilement dédoublée par C. P. V. analytique, tandis que les octahydrophénanthridines obtenues, soit par Kruber ([12]) en hydrogénant de la phénanthridone par le sodium et l'alcool, soit par Braude et Fawcet ([13]) en hydrogénant le tétrahydro-1.2.3.4 formyl-2 nitro-2′ diphényle (VII), en présence de nickel Raney, s'identifient à la *trans*-octahydro-5.6.7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridine, F 70°C, de Masamune et coll.

5
6
4
6′
1
3
5′
2
4′
NO CHO
3′
VII

H
H
N
H

Nous avons essayé de fractionner ces mélanges d'isomères par C. P. V. préparative. Toutes les tentatives de fractionnement quantitatif de la substance de F 174°C ont échoué, aucun produit n'émergeant des colonnes. En revanche, nous avons pu séparer les deux constituants de notre octahydrophénanthridine et obtenu, d'une part une huile dont le spectre de RMN s'identifie à celui de la *cis*-octahydro-5.6.7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridine, F 41-42°C, de Masamune et coll. [11] et quelques milligrammes de cristaux, F 58-60°C, ce qui ne nous a pas permis une purification complémentaire et l'identification rigoureuse à la *trans*-octahydro-5.6.7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridine (F 69-70°C). A remarquer que cette dernière fraction émerge très difficilement des colonnes qu'elle tend à colmater.

La séparation par C. P. V. a été effectuée [14] avec un appareil « Perkin-Elmer » F11 sur « Chromosorb G » 80/100 mesh imprégnée avec 3 % de « silicone gum rubber SE 30 »; le gaz vecteur était de l'azote avec un débit de 50 cm^3/mn, la température des colonnes était de 180°C.

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(1) Travail effectué en coopération avec la D. R. M. E.

(2) A. Resplandy, A. Michailidis et J. P. Brouard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 781.

(3) E. C. Taylor et E. J. Strojny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5104.

(4) T. Masamune, T. Mitsuo, H. Suginome et M. Yokoyama, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 681.

(5) A. Albert, D. J. Brown et H. Ducwell, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 1284.

(6) B. K. Blount et W. H. Perkin Jr, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 1986.

(7) H. K. Sen et U. Basu, *J. Indian Chem. Soc.*, 6, 1929, p. 310.

(8) B. L. Hollingsworth et V. Petrow, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1537.

(9) A. Resplandy et P. Le Roux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4975.

(10) T. Masamune, M. Ohno, S. Ohuchi et T. Iwadare, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1419.

(11) T. Masamune, S. Ohuchi, S. Shimokawa et Booth, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 773.

(12) O. Kruber, *Chem. Ber.*, 72 *b*, 1939, p. 771.

(13) E. A. Braude et J. S. Fawcet, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3113.

(14) En collaboration avec Mme Mahuteau.

Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés, associé au C. N. R. S., Muséum national d'Histoire naturelle, 63, *rue de Buffon,* 75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des indoles avec les β-dicétones.* Note (*) de MM. **Emmanuel Gonzalez** et **Raymond Sarlin**, transmise par M. Max Mousseron.

Le bromo-5 triindole a été obtenu par polymérisation acidocatalysée du bromo-5 indole.

La réaction de la diméthyl-5.5 cyclohexanedione-1.3 sur chacun de ces deux composés conduit à la même benzazépine.

Noland et Batorewicz ([1]) ont montré que l'action de la diméthyl-5.5 cyclohexanedione-1.3 (dimedon) sur l'indole conduit, après 6 h de reflux dans l'acide acétique, à l'obtention de produits inattendus :

le composé A (R = H) : l'ortho-[bis-(indolyl-3)-2.2 éthyl]-anilino-3 diméthyl-5.5 cyclohexène-2 one-1 et le composé B (R = H) : le diméthyl-3.3 hexahydro-1.2.3.4.10.11 (indolyl-3)-11 5 H-dibenzo-[*b*, *f*] azépine one-1.

pour R = H	A = 22 %	B = 21 %
pour R = Br		B = 12 %

Ces auteurs ont supposé que le composé **A** (R = H) provient de la condensation du triindole avec le dimédon, tandis que le composé **B** (R = H) se forme par cyclisation acidocatalysée de **A** avec élimination d'une molécule d'indole.

Si la polymérisation de l'indole en triindole dans l'acide chlorhydrique dilué est connue et élucidée depuis fort longtemps [([2]) à ([8])], celle dans l'acide acétique n'a pas été signalée ([1]) : seul Kuryla ([9]) pense avoir isolé le dérivé monoacétylé du triindole après 7 jours de reflux dans l'acide acétique.

Il était donc très important de montrer l'existence réelle du trimère dans le milieu réactionnel. C'est pourquoi nous avons repris l'étude à peine ébauchée par Noland et Batorewicz ([1]) de l'action du bromo-5 indole avec

le dimédon, en utilisant non plus l'acide acétique comme solvant, mais le mélange méthanol-acide chlorhydrique particulièrement favorable à la polymérisation du bromo-5 indole à chaud et à froid.

1. Réaction du bromo-5 indole avec le dimédon dans le mélange CH_3OH-HCl. — L'action mole à mole du bromo-5 indole sur le dimédon en milieu CH_3OH-HCl (5 : 1) conduit après 6 h de reflux, évaporation du solvant sous pression réduite et neutralisation de la solution benzénique par une solution basique, à l'obtention du même composé **B** (R = Br) déjà décrit par Noland et Batorewicz [1] mais avec un rendement quatre fois plus grand.

2. Polymérisation du bromo-5 indole dans le mélange CH_3OH-HCl. — Le reflux pendant 6 h du bromo-5 indole dans le mélange CH_3OH-HCl (5 : 1) suivi d'évaporation du solvant sous pression réduite, d'addition de chlorure de méthylène, neutralisation et chromatographie sur colonne, conduit principalement à côté d'un autre composé dont l'étude est en cours, à l'obtention du bromo-5 triindole, cristallisable dans l'alcool-eau.

F 184-185°; Rdt 60 %.

Analyse : $C_{24}H_{16}N_3Br_3$, M = 587,7 g; calculé %, C 48,99; H 3,08; N 7,17; trouvé %, C 48,74; H 3,09; N 7,03.

Spectre infrarouge : ν_{NH} (nujol) = 3 400, 3 380 et 3 300 cm^{-1}.

Le spectre de RMN dans le DMS d_6 est en accord avec la structure ci-dessus, identique à celle du triindole proposée par Smith [2]. En particulier le système A_2X correspondant au groupement $-CH_2-CH<$ appa-

raît sous forme d'un triplet centré à $\delta = 4{,}87.10^{-6}$ pour le proton X et sous forme d'un doublet situé à $\delta = 3{,}31.10^{-6}$ pour les protons du méthylène.

Nous avons également préparé un dérivé acétylé de ce trimère par action de l'anhydride acétique, dans le chlorure de méthylène à chaud. La recristallisation du dérivé monoacétylé a lieu dans $EtOH-H_2O$. L'acétylation comme prévue a lieu sur le groupement $-NH_2$ à $\delta = 4{,}95.10^{-6}$ ainsi que le montre la disparition de son signal dans le spectre RMN et l'apparition à $\delta = 9{,}27.10^{-6}$ d'un signal attribuable à une amine secondaire.

F 225-226°; Rdt 90 %.

Analyse : $C_{26}H_{20}ON_3Br_3$, M = 630,18 g; calculé %, C 49,55; H 3,20; N 6,66; trouvé %, C 49,74; H 3,19; N 6,51.

Spectre : ν_{NH} (nujol) = 3 400 et 3 350 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$: 1670 cm^{-1}.

3. Réaction du bromo-5 triindole avec le dimédon dans le mélange CH_3OH-HCl. — En faisant réagir mole à mole le bromo-5 triindole avec le dimédon dans le mélange CH_3OH-HCl (5 : 1) sous reflux

de 6 h, on obtient en procédant de la même manière que lors de la réaction (I), le même composé **B** avec un rendement de 70 %.

L'ensemble des réactions réalisées peut être résumé par le schéma précédent.

Ainsi l'obtention de la benzazépine B lors de la réaction (I), s'explique par la trimérisation initiale du bromo-5 indole. On retrouve d'ailleurs par chromatographie sur colonne, 4 % de bromo-5 triindole lors de la réaction (I).

En conclusion, le trimère est bien l'un des intermédiaires dans le mécanisme conduisant à la formation de la benzazépine B. D'autres intermédiaires sont en cours d'étude et feront l'objet d'un prochain mémoire.

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(1) W. Batorewicz, *Ph. D. Thesis* (with W. E. Noland). *The structure of the* 2 : 1 *Indole-Methone Product*, University of Minnesota, Minneapolis, Minn., septembre 1967; *Dissertation Abstr.*, 29 B, 1968, p. 929.

(2) K. Keller, *Ber. deut. Chem. Ges.*, 46, 1913, p. 726.

(3) B. Oddo, *Gazz. Chim. ital.*, (I), 43, 1913, p. 385.

(4) M. Scholtz, *Ber. deut. chem. Ges.*, 46, 1913, p. 1082.

(5) B. Oddo et G. B. Crippa, *Gazz. Chim. ital.*, (I), 54, 1924, p. 339.

(6) O. Schmitz-Dumont, B. Nicolojannis, *Ber. deut. chem. Ges.*, 63, 1930, p. 323; 66, 1933, p. 766.

(7) G. F. Smith, *Chem. and Ind.* (London), 1954, p. 1451.

(8) G. F. Smith, *The acid-catalyzed polymerization of indoles*, Advan. Hétérocyclic Chim., A. R. Katritzky, 2, 1963, p. 300-309.

(9) W. C. Kuryla, *Ph. D. Thesis*, University of Minnesota, septembre 1960; *Dissertation Abstr.*, 21, 1961 p. 3272.

Laboratoire de Chimie,
Centre Universitaire de Perpignan,
avenue de Villeneuve,
66000 *Perpignan,*
Pyrénées-Orientales.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention des deux isomères des dioxannes-1.3 analogues des phényl-1 alcoyl-4 cyclohexylamines.* Note (*) de MM. **Jean-Marc Kamenka** et **Patrick Herrmann**, transmise par M. Max Mousseron.

Les préparations habituelles des alcoyl-2 diméthylamino-5 phényl-5 dioxannes-1.3 donnent un seul des deux isomères attendus. L'autre isomère a pu être isolé par isomérisation partielle du composé *trans* connu.

Au cours d'un précédent travail dans cette série [1] nous n'avions pu isoler qu'un seul isomère (à la précision des moyens de détection utilisés : résonance magnétique nucléaire, chromatographie sur colonne) lors de la condensation du pipéridino-2 ou du diméthylamino-2 phényl-2 propane-diol-1.3 avec l'acétaldéhyde, l'isobutyraldéhyde ou le pivalaldéhyde qui aurait du conduire à des paires de dioxannes-1.3 isomères, ce qui est le cas le plus général.

Tableau I

R–C(=O)–H + (HO–CH$_2$)$_2$C(Ph)N(CH$_3$)$_2$ ⟶ R-dioxanne-1.3 (N(CH$_3$)$_2$, Ph)

Une tentative d'identification structurale par résonance magnétique nucléaire nous a conduit à admettre que l'isomère unique isolé dans chaque cas était *trans* à phényle équatorial. Ce résultat étant obtenu à partir d'hypothèses sur les énergies conformationnelles des groupements substituants [2] (tableau I).

Les dioxannes-1.3 sont généralement assez faciles à isomériser au moyen de réactifs acides par l'intermédiaire d'une réaction équilibrée d'ouverture et de recyclisation [[3], [4]]. Dans notre cas les essais classiques se sont révélés négatifs.

Finalement, la mise en œuvre de conditions assez sévères a permis une isomérisation qui reste cependant très partielle : reflux de 12 h du dioxanne dans les xylènes en présence d'amberlite IR 120.

Il est ainsi possible d'isoler des paires d'isomères *cis* et *trans* dans des proportions respectives de 10 et 90 % en moyenne. Ces isomères montrent, en résonance magnétique nucléaire, des signaux nettement différenciés comme dans l'exemple indiqué dans le tableau II, les résultats étant parfaitement cohérents que le substituant soit méthyle ou isopropyle.

La comparaison des séries *trans* et *cis* montre une variation des glissements chimiques du groupe alcoyl-2 et du proton H_2 tout à fait compatible

avec le passage du groupe phényle d'équatorial en axial pourvu que sa position préférentielle soit perpendiculaire au plan de la figure ce qui est le cas dans les phényl-1 cyclohexylamines [([5]), ([6])] analogues. Par ailleurs, le déblindage simultané des protons $He_{4,6}$ et le léger blindage

TABLEAU II (*)

	trans	*cis*
CH_3 (isopropyle).....	0,98 δ	0,78 δ
$N(CH_3)_2$...........	2,40	2,07
H_2................	4,26 (J = 5 Hz)	4,31 (J = 4 Hz)
$He_{4,6}$..............	4,61 (^2J = —12 Hz)	4,69 (^2J = —11 Hz)
$Ha_{4,6}$..............	3,87 (^2J = —12 Hz)	3,86 (^2J = —11 Hz)

(*) Résultats en parties par million (δ) par rapport au TMS, dans $CDCl_3$ à 60 MHz (« Varian » A 60).

des protons $Ha_{4,6}$ est comparable à ce que nous avions observé dans ces analogues cyclohexaniques ([6]).

On relève systématiquement une variation de 1 Hz des constantes de couplage ce qui implique de légères modifications du cycle dues au changement des contraintes stériques.

Il est intéressant de noter la grande différence qui existe entre les signaux des groupes diméthylamine des composés *trans* et *cis*. Cette différence, beaucoup plus marquée qu'en série cyclohexanique, ne peut qu'être due aux effets des atomes d'oxygène. Ces deux valeurs extrêmes demeurent constantes quel que soit le substituant du carbone 2 et, de plus, encadrent la valeur que l'on trouve pour le composé non substitué sur cet atome de carbone. L'étude de l'équilibre conformationnel dans ce dernier cas devrait être possible à partir de la position de ce signal alors qu'il n'avait pas été possible de « geler » les deux conformations ([2]).

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'amberlite IR 120 commerciale utilisée est débarrassée de son eau par distillation azéotropique préalable. Le mélange obtenu après isomérisation est chromatographié sur colonne d'alumine (élution : composés *trans* par éther de pétrole-éther, 95-5; composés *cis*, 90-10). Les produits *cis* sont recristallisés dans l'éther de pétrole.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

([1]) J-M. KAMENKA et P. HERRMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2281.

([2]) J-M. Kamenka et P. Herrmann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3432.
([3]) F. G. Riddell et M. J. T. Tobinson, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 3417.
([4]) E. L. Eliel et M. C. Knoeber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3444.
([5]) M. Mousseron, J.-M. Bessière, P. Geneste, J.-M. Kamenka et C. Marty, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3803.
([6]) M. Mousseron, J.-M. Kamenka et M. R. Darvich, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1435.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 30,
École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,
8, rue École-Normale,
34075 Montpellier-Cedex, Hérault.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexes organiques du fer à propriétés magnétiques anormales.* Note (*) de Mme **Rose Saint-James**, transmise par M. Francis Perrin.

On examine, dans les composés α-diiminés du fer présentant une transition magnétique, les effets sur cette transition, de différents radicaux substitués sur le coordinat.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit trois composés α-diiminés du fer qui présentent un passage de la forme haut-spin à température ordinaire à la forme bas-spin à basse température. Ces propriétés peuvent être reliées à celles de la liaison fer-azote. Nous avons donc tenté de faire varier la force de cette liaison

1° en jouant sur la configuration électronique de l'azote, nous avons préparé des composés dont la formule brute est $Fe(L)_2(NCS)_2$ hydratés ou non, où L est le coordinat étudié;

2° en jouant sur la configuration de la molécule et sur les tensions qui résultent d'un encombrement stérique.

Trois séries de coordinats ont été obtenues. Nous avons mesuré à la balance magnétique, en collaboration avec M. Denis, la susceptibilité magnétique des composés correspondants du fer. Ces séries sont les suivantes :

A. Le coordinat est un dérivé monosubstitué de l'*o*-phénanthroline (*fig.* 1) :

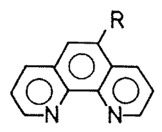


Fig. 1

R = H	désigné par		L_A^0	(*o*-phénanthroline)
R = OCH_3	»	»	L_A^1	(5-méthoxy-*o*-phénanthroline)
R = CH_3	»	»	L_A^2	(5-méthyl »)
R = NO_2	»	»	L_A^3	(5-nitro)

L'importance de la variation de susceptibilité diminue de L_A^0 à L_A^3.

B. Le coordinat est un dérivé de la structure (*fig.* 3).

La transition magnétique est beaucoup moins importante que dans le cas des dérivés de l'*o*-phénanthroline. Mais l'effet des radicaux substitués

est comparable : l'importance de la transition diminue dans l'ordre $L_B^1 > L_B^2 > L_B^3$; L_B^3 étant lui-même un paramagnétique parfait (*fig.* 4).

C. Le coordinat est un dérivé de la structure (*fig.* 5), R étant cette fois un radical saturé.

Les seuls composés montrant un phénomène de transition magnétique sont ceux des coordinats $L_{3.2}^C$, $L_{4.1}^C$ (dont on notera la similitude de structure) et L_C^6 (*fig.* 6).

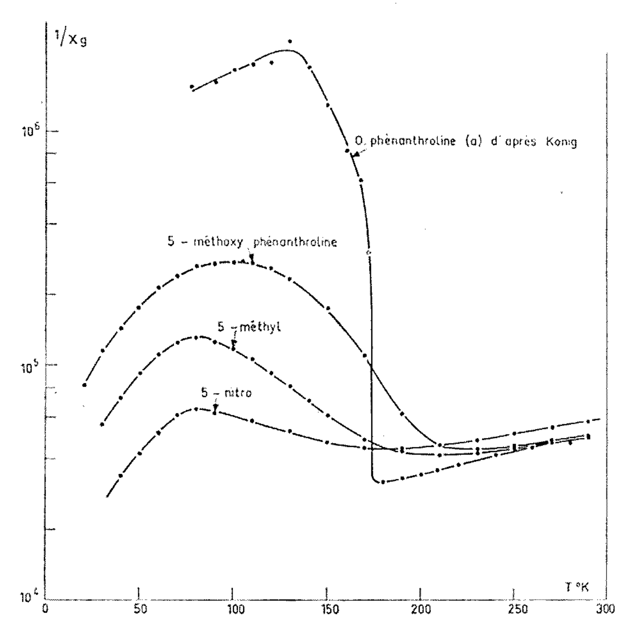


Fig. 2. — Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

La variation de susceptibilité magnétique est très importante dans le cas de $L_C^{3.2}$. C'est en fait la transition la plus importante que nous ayons observée, comparable à celle du composé de l'*o*-phénanthroline. Dans le cas de $L_C^{4.2}$ elle est beaucoup plus faible. Une étude sur modèle conduit à penser à l'existence de tensions dans la molécule.

Il semble que la liberté de rotation du radical R joue un rôle dans l'importance de la transition. Cette hypothèse est confirmée par le fait que dans le composé de $L_C^{4.2}$, où le radical est très encombrant, le composé s'il se forme n'a pu être isolé à l'état solide, et dans L_C^{2} où la rotation du radical est gênée, le composé est paramagnétique. On pourrait en conclure que dans le composé de L_C^6 où la transition est importante, le radical cyclohexyle se trouve sous la forme bateau qui permet une libre rotation, et non sous la forme chaise où elle est gênée.

Il est plus surprenant que nous n'ayons pas observé de transition pour les dérivés L_C^1, L_C^2, L_C^3. En fait l'analyse élémentaire des composés obtenus nous conduit à soupçonner la présence d'une molécule d'eau dans le cas du composé L_C^1, et l'existence d'un dimère où le fer serait pentacoordonné, dans le cas des deux autres coordinats. Notons toutefois que dans tous les coordinats ayant donné un composé à transition magnétique avec le fer,

Fig. 3

$R = O.CH_3$	désigné par	L_B^1	(pyridinal para-chloraniline)
$R = O.CH_3$	désigné par	L_B^1	(pyridinal para-anisidine)
$R = CH_3$	» »	L_B^2	(» » tolylimine)
$R = Cl$	» »	L_B^3	(» » chloraniline)

le carbone voisin de l'azote est lié au maximum à un hydrogène. Lorsque ce carbone est lié à 2 ou 3 hydrogènes, ou bien la transition n'a pas lieu, ou bien le composé obtenu n'a pas la formule voulue. Sans pouvoir donner d'explication satisfaisante, nous nous bornons à signaler cette régularité.

Fig. 5

$R = -CH_3$	désigné par	L_C^1	(pyridinal méthylimine)
$R = -CH_2-CH_3$	» »	L_C^2	(» éthylimine)
$R = -(CH_2)_2-CH_3$	» »	$L_C^{3.1}$	(» propylimine)
$R = -CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	» »	$L_C^{3.2}$	(» isoproylimine)
$R = -CH\begin{matrix}CH_2-CH_3\\CH_3\end{matrix}$	» »	$L_C^{4.1}$	(» butylimine sec.)
$R = -C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$	» »	$L_C^{4.2}$	(» tertiobutylimine)
$R = -CH_2-C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$	» »	L_C^5	(» néopentylimine)
$R = -C_6H_{11}$	» »	L_C^6	(» cyclohexylimine)

Notons toutefois que tous les coordinats étudiés forment avec le fer des composés diamagnétiques, lorsqu'on fixe trois molécules de coordinat sur le métal, par exemple en formant le perchlorate, généralement insoluble : $Fe(L)_3(ClO_4)_2$. Une seule exception, celle du coordinat $L_C^{4.2}$, dont le perchlorate ferreux, s'il se forme, n'a pu être isolé ; le comportement de ce coordinat

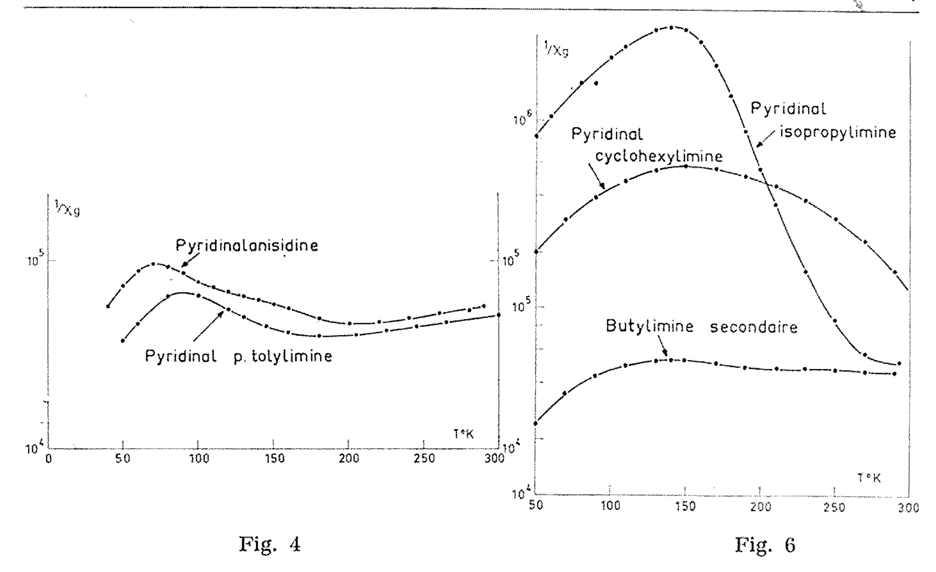


Fig. 4 Fig. 6

Fig. 4. — Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

Fig. 6. — Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

se rapproche donc, et c'est logique, de celui, bien connu, de la 2.9-diméthylorthophénanthroline (2).

En conclusion il semble que les coordinats bidentates intéressants soient en petit nombre et se rattachent à trois ou quatre familles.

1° L'*o*-phénanthroline et le bipyridyle et un certain nombre de leurs dérivés substitués.

2° Quelques dérivés de substitution du pyridinalaniline.

3° Les pyridinal isopropylimine et butylimine secondaire.

4° La pyridinal cyclohexylimine et des dérivés de substitution de cette famille.

Peut être reste-t-il encore quelques possibilités avec des aliphatiques cycliques tels que les pyridinal cyclopentyl et cycloheptylimine et, éventuellement, quelques bidiazines.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

(1) R. Saint-James, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 485.
(2) M. F. Perrin, *Organic Complexing Reagents*, John Wiley, 1964, p. 158.

Service de documentation du C.E.A.,
C.E.N. de Saclay,
B. P. n° 2,
91198 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Luminescence autoexcitée de $^{147}Pm^{3+}$ dans le vanadate d'yttrium. Étude du spectre d'émission infrarouge et possibilité d'effet laser.* Note (*) de MM. **Jean Loriers**, **Paul Caro**, **Pierre Brun** et Mme **Anne Babusiaux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des matériaux radioluminescents ont été préparés en activant par du prométhium 147 des matrices minérales de vanadate d'yttrium. L'émission lumineuse est due à l'autoexcitation de l'ion $^{147}Pm^{3+}$ par son rayonnement β, elle provient de transitions internes de la couche non saturée $4f^4$ de Pm^{3+}; les raies principales sont situées dans le proche infrarouge, et correspondent aux transitions entre le niveau excité $^5F_1$ et le multiplet ^5I_n de l'état fondamental. La transition $^5F_1 \rightarrow {}^5I_5$ donne à 0,94 μ une raie intense, et présente des caractéristiques comparables à la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ du néodyme, qui donne l'effet laser.

Le prométhium, élément de la série des lanthanides de numéro atomique 61, n'existe pas à l'état naturel, mais son isotope de masse 147 est un produit de fission abondant des réacteurs nucléaires; sa durée de vie est assez longue (demi-période 2,67 ans) et son activité élevée (915 Ci/g). On utilise son rayonnement β exempt de γ et peu pénétrant (E_{max} 0,225 MeV) pour exciter l'émission de matériaux fluorescents, et obtenir ainsi des sources lumineuses autonomes. Des composés à base de terres rares, tels que l'oxyde et le vanadate d'yttrium ou l'oxysulfure de lanthane, dopés à l'europium (fluorescence rouge) ont été récemment proposés pour cette application [(1), (2)]; ils présentent l'intérêt de permettre l'incorporation homogène du prométhium par simple substitution dans la matrice, et les propriétés de luminescence ne sont pas altérées par le rayonnement β : elles sont dues en effet à des transitions électroniques entre niveaux de la couche interne $4f^6$ de l'ion Eu^{3+}. L'ion Pm^{3+} ($4f^4$) possède lui aussi des niveaux d'énergie discrets; ces niveaux $^{2S+1}L_J$ ont été déterminés par différents auteurs [(3), (4), (5)] pour l'ion libre, à la fois théoriquement par le calcul est expérimentalement en interprétant les spectres d'absorption de Pm^{3+} en solution aqueuse ou dilué dans des sels fondus. La configuration $4f^4$ comporte un terme de base ^5I qui, par l'effet du couplage spin-orbite, se sépare en cinq composantes ^5I_J, J variant de 4 à 8, le niveau $^5I_4$ étant niveau de base. Au-dessus et assez bien séparé, on trouve le multiplet ^5F_J (J de 1 à 5), le niveau inférieur étant $^5F_1$.

Un phénomène d'autoluminescence a été observé d'autre part sur des cristaux mixtes $LaCl_3 + PmCl_3$ par Conway et Gruber (5); mais ces auteurs n'ont examiné que la région visible du spectre, et n'ont pas identifié les transitions correspondant aux groupes de raies observés.

Nous avons entrepris une étude plus approfondie du spectre de luminescence du prométhium dans les matrices minérales oxygénées considérées comme les plus favorables pour les lanthanides de ce point de vue, en particulier dans le vanadate d'yttrium. Les matériaux de composition

$Y_{1-x}Pm_xVO_4$ ont été préparés sous boîte à gants dans les laboratoires du Service des Radioéléments du C. E. A. à Saclay, en utilisant du ^{147}Pm purifié sur place par échanges d'ions. Le vanadate mixte s'obtient par coprécipitation de l'yttrium et du prométhium sous forme d'oxalate, passage à l'oxyde par calcination, puis réaction à haute température avec la quantité voulue de métavanadate d'ammonium.

Les poudres obtenues sont autoluminescentes et l'émission est fortement intensifiée par irradiation ultraviolette; mais l'examen du spectre visible, et la mesure des quantités d'énergie lumineuse émises ont montré que cette émission visible ne constituait qu'une partie de l'émission totale. La similitude du diagramme des niveaux d'énergie de la configuration $4f^4$ avec

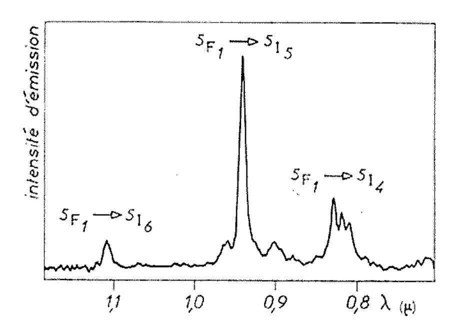


Fig. 1. — Spectre d'émission (autoexcitation) de $Y_{0,99}Pm_{0,01}(VO_4)$ dans le proche infrarouge.

celle du néodyme Nd^{3+} ($4f^3$) nous a conduits à envisager la possibilité d'une émission de Pm^{3+} dans le proche infrarouge; on retrouve en effet entre le premier niveau excité $^5F_1$ de $4f^4$ et le multiplet de base l'écart caractéristique qui est la cause de l'émission proche infrarouge bien connue du néodyme.

Pour vérifier cette hypothèse, une source autoluminescente de vanadate à forte concentration en prométhium ($x = 0{,}01$) a été fabriquée; elle a été placée dans une capsule protectrice munie d'une fenêtre de quartz et examinée au moyen d'un spectrographe spécial conçu par l'un de nous (P. B.).

Le spectre d'émission proche infrarouge est reproduit sur la figure 1. Les transitions peuvent être identifiées assez facilement; elles concernent principalement la composante inférieure du niveau $^5F_1$ et les trois premières composantes du multiplet du terme de base ^5I_J (J = 4, 5, 6). Une analyse plus détaillée doit tenir compte de l'effet du champ cristallin, qui sépare les niveaux en composantes Stark. La symétrie ponctuelle de la terre rare dans YVO_4 étant D_{2d}, la réduction $R_3 \rightarrow D_{2d}$ permet de déterminer le nombre de composantes des niveaux J (qui sont 2 J + 1 fois dégénérées) repérées par les représentations irréductibles associées au groupe ponctuel D_{2d}.

On trouve :

pour $J = 1$:	A_2, E	soit	2 niveaux,
$J = 2$:	A_1, B_1, B_2, E	»	4 »
$J = 3$:	A_2, B_1, B_2, 2 E	»	5 »
$J = 4$:	2 A_1, A_2, B_1, B_2, 2 E	»	7 »
$J = 5$:	A_1, 2 A_2, B_1, B_2, 3 E	»	8 »
$J = 6$:	2 A_1, A_2, 2 B_1, 2 B_2. 3 E	»	10 »

Les transitions entre ces niveaux seront en principe de nature dipolaire électrique. Les règles de sélection permettent de déterminer le nombre de transitions observables entre niveaux Stark. Par exemple, si le niveau

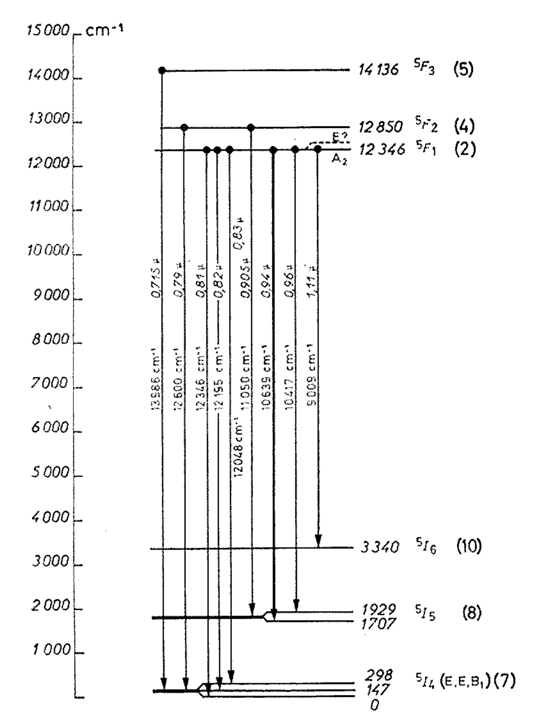


Fig. 2. — Diagramme proposé des niveaux d'énergie correspondant au spectre de la figure 1.

émetteur de $^5F_1$ est de symétrie A_2, on peut observer seulement trois transitions aux composantes du niveau de base $^5I_4$, c'est-à-dire aux niveaux de symétrie E (selon x, y) et au niveau de symétrie B_1 (selon x). Vers le niveau $^5I_5$, on aurait dans ces conditions quatre transitions. Mais si le niveau émetteur de $^5F_1$ est de symétrie E, toutes les transitions aux 7 niveaux de $^5I_4$ et aux 8 niveaux de $^5I_5$ sont permises. Or, le spectre (*fig.* 1) montre clairement trois transitions plus importantes que les autres dans la zone (autour de 0,82 µ) correspondant à l'énergie présumée du niveau $^5F_1$. Donc, on peut penser que le niveau émetteur est le niveau de symétrie A_2 de $^5F_1$. Le niveau de symétrie E aurait alors une énergie légèrement plus

élevée, et les émissions depuis ce niveau seraient d'intensité faible puisque les mécanismes de déexcitation non radiative joueraient. Il en est de même pour les émissions depuis le niveau $^5F_2$. D'ailleurs, il est possible que les décompositions Stark de $^5F_1$ et $^5F_2$ se recouvrent partiellement puisque la différence d'énergie entre eux (environ 400 cm^{-1}) est de l'ordre de grandeur des effets habituels du champ cristallin. La figure 2 représente le schéma proposé des transitions. Trois composantes Stark sont individualisées pour $^5I_4$ et deux pour $^5I_5$.

Comme on pouvait s'y attendre, le spectre est très comparable à celui du néodyme. La raie prédominante fine et intense à 0,94 μ ($^5F_1 \rightarrow {}^5I_5$) correspond à la fameuse raie à 1,06 μ ($^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) qui donne l'effet laser. Il y a donc de fortes probabilités pour qu'une émission cohérente stimulée soit obtenue également avec le prométhium. Nous nous proposons de tenter prochainement l'expérience en utilisant une solution de Pm_2O_3 dans un solvant du type $POCl_3 + D_2O$ dont nous avons précédemment montré l'efficacité avec le néodyme (7).

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) Brevet français n° E. N. 6.913.990 du Commissariat à l'Énergie atomique (*Composés auto-luminescents*). Inventeur J. Loriers, C. N. R. S.

(2) A. Babusiaux, M. Baron et J. Loriers, *Colloque international sur les éléments des Terres rares*, 5-10 mai 1969, Édition C. N. R. S., I, 1970, p. 591.

(3) M. H. Crozier et W. A. Runciman, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1392.

(4) S. Hufner, *Z. Physik*, 165, 1961, p. 397.

(5) W. T. Carnall, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2351.

(6) J. G. Conway et J. B. Gruber, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1586.

(7) P. Brun et P. Caro, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 1072.

Laboratoire des Terres Rares
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*,
92190 *Bellevue*,
et
Laboratoire d'Électronique quantique,
Faculté des Sciences de Rennes,
35000 *Rennes-Beaulieu*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Equation empirique des courbes de tension interfaciale, de charge et de capacité différentielle du mercure polarisé dans le cas de forte adsorption spécifique* (KI 0,1 N) *et de* CsCl 0,1 N. Note (*) de M. **René Grand**, présentée par M. Georges Champetier.

La formule empirique établie pour des électrolytes 1-1 et 1-2, dans le cas d'adsorption spécifique faible ou nulle, a dû être modifiée lorsque il y a adsorption spécifique forte.

Dans de précédentes publications [(1) à (4)], une formule empirique a été proposée pour représenter l'abaissement, $\Delta\gamma$, de la tension interfaciale du mercure polarisé au contact de solutions aqueuses d'électrolytes. La variable choisie est $x = E - E_m$. E : potentiel appliqué au mercure par rapport à une électrode de référence fixe; E_m : potentiel du maximum électrocapillaire relativement à la même électrode. Il nous a paru intéressant d'essayer la même méthode pour les cas de forte adsorption spécifique, avec KI 0,1 N et aussi CsCl 0,1 N. Les $\Delta\gamma$ sont toujours obtenus par intégration double à partir des capacités expérimentales données par Grahame (5) pour KI 0,1 N, et (6) pour CsCl 0,1 N.

Il est nécessaire de séparer l'étude de KI et celle de CsCl.

Étude de KI (0,1 N). — La formule précédemment donnée était $\Delta\gamma = ax^2 (e^{F(x)\,\mathrm{arctg}\,x} + 1)$ où $a = 2{,}5\,C_m$ (C_m : capacité différentielle au maximum électrocapillaire) et F (x) fonction plus ou moins compliquée de x, se ramenant toujours comme cas limite à la forme $1/(\alpha x + \beta)$ où α et β sont des coefficients caractéristiques du corps étudié et de la branche ($x > 0$ ou $x < 0$) de la courbe électrocapillaire de ce corps, à température et concentration fixes.

Cette formule ne donne pas des résultats satisfaisants quelle que soit la forme donnée à la fonction F (x).

La fonction choisie est représentée par $\Delta\gamma = A\,x^2\,e^{\varphi(x)\,\mathrm{arctg}\,x}$ où $A = 5\,C_m$ et $\varphi(x)$ une fonction de x différente de F (x).

L'expression de $\varphi(x)$ convenable est

$$\varphi(x) = \frac{1}{\alpha x + \beta} + \frac{K}{x^2},$$

où α, β, K sont des coefficients caractéristiques pour chaque branche de la courbe électrocapillaire. La forme de φ est la même pour l'ensemble de la courbe. On voit qu'elle se ramène à $(\alpha x + \beta)^{-1}$ si K très faible (ou x assez grand).

Remarque. — Ici, exceptionnellement, on peut remplacer arctg x par Arg sh x, lorsque $x > 0$, et obtenir des résultats comparables. Sur la branche négative, ce remplacement donne de très mauvais résultats. Les résultats pour KI 0,1 N sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I (KI, 0,1 N)

Valeurs de α, β, K, E_m, C_m, A

	$x > 0$	$x < 0$	
α	—0,699	—0,282	E_m (V/E. N. C.) : —0,732
β	1,550	0,666	C_m (μF.cm^{-2}) : 60,038
γ	0,0001	0,0217	A = 300,19

Domaine	Écart moyen (*) $\Delta(\Delta\gamma)$	Écart moyen (*) Δq	Domaine (**)	Écart moyen Δc
$0,022 < x < 0,212$	0,023 (0,16)	0,013 (0,8)	$0,022 < x < 0,132$	0,53 (1,4)
$-1,068 < x < -0,018$	0,57 (1,5)	0,21 (0,53)	$-1,168 < x < -0,218$	0,66 (1,2)

(*) Les nombres entre parenthèses donnent l'écart maximal dans le domaine étudié pour la grandeur considérée.

(**) Pour les valeurs de $x > 0,132$ les capacités calculées croissent mais moins rapidement que les valeurs expérimentales.

ÉTUDE DE CsCl (0,1 N). — Avec les mêmes notations.

Si $x > 0$: $\varphi(x)$ prend la forme $x/(\alpha x^2 + \beta x + \gamma)$.

Si $x < 0$: $\varphi(x)$ s'écrit $[1/(\alpha x + \beta)] + (K/x^2)$.

Dans le cas de CsCl, il est remarquable que pour $x < 0$, les deux formules $\Delta\gamma = A x^2 e^{\varphi \operatorname{arctg} x}$ et $\Delta\gamma = a x^2 (e^{F(x) \operatorname{arctg} x} + 1)$ donnent presque exactement les mêmes résultats, tandis que pour $x < 0$, la deuxième formule convient seule.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux II et III.

TABLEAU II (CsCl, 0,1 N)

Valeurs de α, β, γ, K, E_m, C_m, A, *a*

$\Delta\gamma = A x^2 e^{\varphi(x) \operatorname{arctg} x}$ $x > 0$	$\Delta\gamma = a x^2 (e^{F(x) \operatorname{arctg} x} + 1)$ $x > 0$	$\Delta\gamma = a x^2 (e^{F(x) \operatorname{arctg} x} + 1)$ $x < 0$
α = 4,2144	α 2,3198	0,6115
β = —0,0242	β —0,0124	1,9602
γ = 0,0636	γ 0,0322	0,0052

E_m (V/E. N. C.) : —0,557; C_m (μF.cm^{-2}) : 30,54; A = 152,72; *a* = 76,36.

TABLEAU III (CsCl, 0,1 N)

$\Delta\gamma = a x^2 (e^{F(x) \operatorname{arctg} x} + 1)$

Domaine	Écart moyen $\Delta(\Delta\gamma)$	Écart moyen Δq	Domaine	Écart moyen ΔC
$0,007 < x < 0,497$	0,15 (0,92)	–	$0,007 < x < 0,307$	0,63 (1,66)
$0,007 < x < 0,447$	–	0,15 (0,97)	–	–
$-1,093 < x < -0,043$	0,45 (0,9)	–	$-1,293 < x < -0,043$	1,02 (2,0)
$-1,343 < x < -0,043$	0,32 (0,8)	–	–	–
$\Delta\gamma = A x^2 e^{\varphi(x) \operatorname{arctg} x}$				
$0,007 < x < 0,497$	0,15 (0,9)	0,13 (1,05)	$0,007 < x < 0,307$	0,60 (1,62)

Il résulte de ce qui précède que KI, qui présente une forte adsorption spécifique, est caractérisé par une fonction $\varphi(x)$ bien particulière, du même type pour chaque branche, type qui se présente pour la première fois.

Le *cas de* CsCl est assez surprenant :

— *sur la branche positive*, la fonction φ est celle déjà rencontrée pour NaF 10^{-3} N [4] pour lequel on considère que l'adsorption spécifique est nulle :

— *sur la branche négative*, la fonction φ présente la même forme que pour KI. On pourrait en conclure que Cs^{+} est spécifiquement adsorbé sur cette branche [7], ce qui n'est pas en entier accord avec Parsons [8].

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) R. Grand, *J. Chim. Phys.*, 67 (9), 1970, p. 1676.
(2) R. Grand et M. Privat, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1351.
(3) R. Grand et M. Privat, *J. Chim. Phys.*, 68 (10), 1971, p. 1543.
(4) R. Grand et M. Privat, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 756.
(5) D. C. Grahame, Technical Report nº 5 (second series) to the Office of Naval Research, 1er août 1957.
(6) D. C. Grahame, Technical Report nº 1 to the Office of Naval Research, 9 mars 1950.
(7) D. M. Mohilner, *The electrical double layer*, dans *Electroanalytical Chemistry*, 1, 1966, p. 333.
(8) R. Parsons et A. Stockton, *J. Electroanal Chem.*, 25, 1970, App. 10-12.

Laboratoire de Chimie générale,
Université
des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence d'anomalies dans la rigidité au-dessus de son point de fusion, d'une paraffine normale déposée sur une surface de graphite, au moyen de la chromatographie en phase gazeuse.* Note (*) de M. **Joseph Serpinet**, transmise par M. Marcel Prettre.

La chromatographie en phase gazeuse d'un hydrocarbure dans une paraffine normale déposée sur du graphite met en évidence une évolution continue de la perméabilité aux gaz de films épais de la paraffine bien au-delà de son point de fusion.
Ce phénomène est à rapprocher des transformations plus brutales de films monomoléculaires de paraffines à la surface de supports siliceux décelées récemment.

Nous avons montré récemment [(1), (2)] que la chromatographie en phase gazeuse est un bon moyen d'étude de l'existence et de l'état physique de couches monomoléculaires de composés gras, paraffines normales, esters ou alcools déposés sur des supports à base de silice. Avec de tels supports elle permet en effet la mise en évidence de transformations de phases très au-dessus du point de fusion habituel de ces corps.

Dans tous les cas la réalité physique des transformations observées par chromatographie a été confirmée par analyse thermique différentielle (3).

Dans le cas du graphite, recouvert de taux variables de docosane, nous avons également observé une anomalie dans la fusion de la paraffine mais le phénomène revêt un aspect tout à fait différent. Le matériau est un graphite artificiel très pur réduit par nous sous hydrogène à 1100° pour en éliminer les oxydes de surface (4).

Si nous portons le logarithme du volume de rétention rapporté à l'unité de masse de support V_G en fonction de l'inverse de la température absolue en traversant la température de fusion de la paraffine, suivant le pourcentage en masse de docosane par rapport au graphite, nous obtenons des diagrammes très différents :

Avec un hydrocarbure tel que l'octane normal comme soluté et pour des charges inférieures à 0,1 %, le diagramme (non représenté) est linéaire et sans accident au point de fusion habituel du docosane. A partir de 0,125 % (*fig.* 1 *a*) apparaît un accroissement de la rétention de part et d'autre de la température de fusion normale T_f (nous avons porté les 1/T croissant vers la gauche), se prolongeant sensiblement au-dessus de T_f, dans un domaine où le docosane est normalement un liquide anisotrope. L'amplitude de cette transition progressive croît très vite avec la charge de phase stationnaire. Elle revêt pour 0,4 % un aspect caractéristique (*fig.* 1 *b*) avec une croissance progressivement ralentie jusque vers 47°C se terminant par un maximum suivi d'un plateau en faible pente, la décroissance linéaire qui caractérise normalement un liquide

stationnaire ne se manifestant pas avant 55°. Pour des charges plus élevées (5 %) le saut de rétention au voisinage de T_f devient prépondérant mais l'accroissement au-delà du point de fusion reste très notable (*fig.* 1 *c*).

Essai d'interprétation. — L'accroissement progressif de la rétention des solutés au-delà de la température de fusion du solvant suggère que celui-ci n'acquière que progressivement l'état liquide normal, caractérisé par la décroissance linéaire finale. Pour les températures intermédiaires, la rigidité conservée du docosane s'oppose au transfert de masse du soluté,

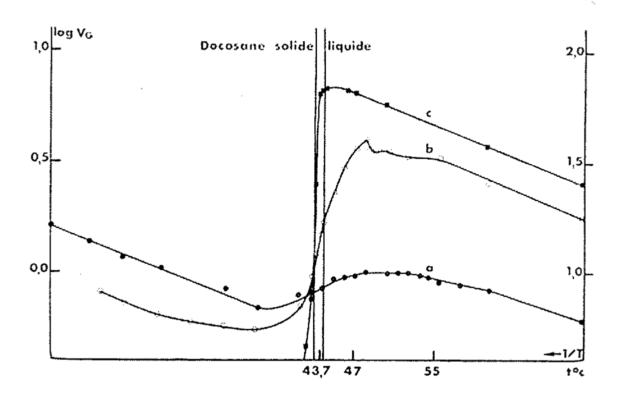


Fig. 1. — Log $V_G = f(1/T)$ soluté octane normal-phase stationnaire de *n*-docosane déposé sur graphite au taux de : (*a*) 0,125 %; (*b*) 0,4 % (échelle de gauche); (*c*) 5 % (échelle de droite) (V_G en cm^3/g).

donc à la participation de la totalité de la phase stationnaire à la rétention. A une température donnée, cet état est évidemment d'autant plus accentué que l'on se place plus près de la surface du graphite. Il est donc permis de penser que dans toute la partie non linéaire de la courbe, on assiste à la fusion progressive des couches de plus en plus proches de la surface du support. Cette modification continue des propriétés physiques d'une paraffine au voisinage d'une surface de graphite a d'ailleurs été mise en évidence de diverses façons [5], en particulier par des mesures précises de densité [6]. L'accident plus franc observé par chromatographie à 47°C et le plateau étendu jusque vers 55°C pourrait correspondre à la fusion des dernières couches de docosane dont l'état physique est nécessairement plus caractérisé.

L'opposition entre les transitions continues obtenues ici et les transitions franches observées avec les supports siliceux tient à la disposition très différente des atomes de paraffine dans la monocouche. Nous avons montré [2] que sur le « Chromosorb » le film qui subit une transformation

est constitué de molécules dirigées perpendiculairement à la surface du support ou du moins peu inclinées sur cette perpendiculaire. Sur le graphite au contraire et en conformité avec les idées de plusieurs auteurs [(6), (7)] la molécule de paraffine s'oriente couchée sur la surface plane de carbone.

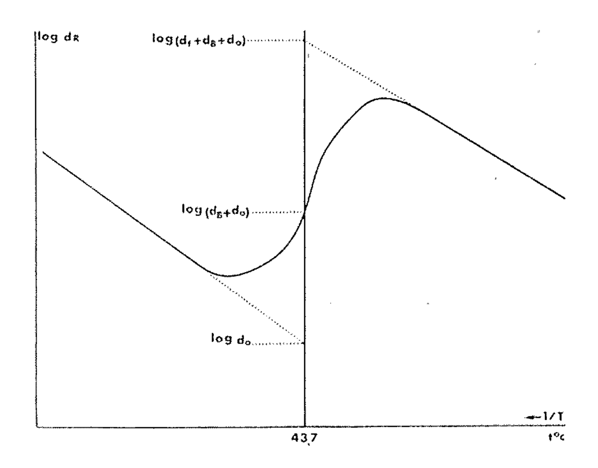


Fig. 2. — Définition de deux rétentions partielles d_B et d_f respectivement relatives au liquide normal et au film.

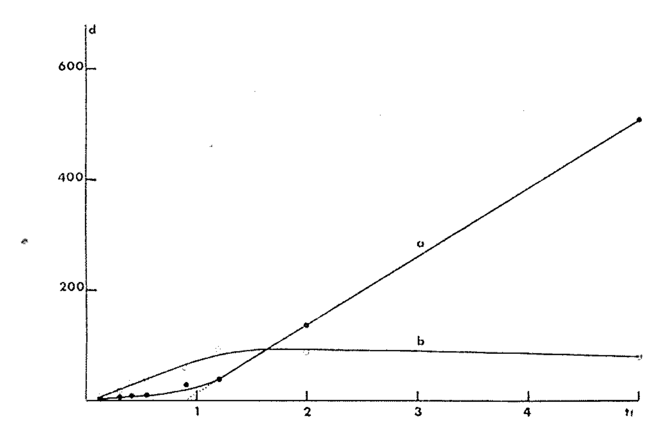


Fig. 2 *bis*. — (*a*) $d_B = f(t_f)$; (*b*) $d_f = f(t_f)$ pour le soluté octane.

Cette différence de structure des films explique pourquoi des transitions décalées sont décelables pour des taux de recouvrement massiques très faibles dans le cas du graphite et pourquoi les transitions revêtent dans ce cas un caractère progressif presque continu.

Si on extrapole les parties droites des diagrammes $\log V_G = f(1/T)$ jusqu'à la température $T_f = 43{,}7°C$, on peut définir des rétentions relatives au docosane en bloc (d_B) et en film (d_f) pour chaque valeur de la

charge t_f (*fig.* 2). La courbe $d_R = f(t_f)$ (*fig.* 2 *bis*) montre une partie linéaire aux fortes charges en conformité avec les lois classiques de la chromatographie gaz-liquide. La droite extrapolée coupe l'axe des abscisses au point 0,9 %, ce qui semble prouver qu'en dessous de ce taux de charge, qui correspond à environ 25 couches moléculaires ([7]), il n'y pas de docosane liquide à 100 % normal dans la colonne. L'accroissement de la rétention à T_f et surtout en dessous de T_f est donc lié comme dans le cas du « Chromosorb » à une préfusion superficielle du liquide organique hâtée par le soluté, que nous avons appelée « effet cryoscopique » ([1]). Corrélativement d_f croît avec la charge et reste relativement constant au-delà de $t_f = 1$ %.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

([1]) J. Serpinet et J. Robin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1765.
([2]) J. Serpinet, *J. of Chrom.*, 68, 1972, p. 9.
([3]) J. Serpinet, C. Daneyrolle, M. Troccaz et C. Eyraud, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1290.
([4]) A. di Corcia et F. Bruner, *Anal. Chem.*, 43, 1971, p. 1634.
([5]) L. Robert, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1477.
([6]) S. G. Ash et G. H. Findenegg, *Spec. Disc. Farad. Soc.*, 1, 1970, p. 105.
([7]) A. J. Groszek, *Proc. Roy. Soc.* (London), série A, 314, 1970, p. 473.

Laboratoire de Chimie industrielle et analytique,
Institut national des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne,*
Rhône.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Chauffage de gaz non absorbants, induit par un laser à dioxyde de carbone.* Note (*) de M. **Jean Tardieu de Maleissye**, présentée par M. Paul Laffitte.

Certains hydrocarbures gazeux qui n'absorbent pas dans le domaine d'émission d'un laser à CO_2 (10,6 μ) sont susceptibles d'être chauffés par un autre gaz qui absorbe et transmet au système une portion de l'énergie qui le traverse.

Ce mode de chauffage induit se révèle intéressant pour des études de cinétique en phase gazeuse.

Les études cinétiques faites actuellement restent soumises à des erreurs importantes, qui portent principalement sur la durée et la température du phénomène que l'on désire étudier.

Aussi parait-il intéressant dans certains cas de remplacer les systèmes classiques de chauffage, par un laser qui dispose d'une très forte densité d'énergie. Cet appareil est susceptible de décomposer de façon homogène et pendant une durée bien définie le composé organique que l'on désire étudier.

Nous disposons pour cela d'un laser à CO_2 qui émet en continu à 10,6 μ une puissance d'environ 280 W. Cette énergie, se trouve libérée selon un anneau lumineux d'environ 10 mm de diamètre qui élève brutalement la température du gaz qui l'absorbe.

La liaison éthylénique possède une forte bande d'absorption voisine de 10,6 μ, qui permet facilement de décomposer les oléfines ([1]).

Les hydrocarbures saturés et les acétyléniques par contre absorbent trop peu pour être décomposés même sous une forte puissance.

Si l'on veut cependant y parvenir, il faut leur adjoindre un autre gaz qui soit lui-même absorbant et suffisamment stable pour n'être pas décomposé. L'hexafluorure de soufre réunit ces deux conditions : il possède vers 970 cm^{-1}, une large fenêtre d'absorption qui le rend à l'état gazeux presque opaque au rayonnement; à 1000 K, sa stabilité est suffisante pour qu'il ne soit pas décomposé ([2]).

Une mesure de la puissance absorbée sur une longueur de 6,2 cm, montre que sous une pression partielle de 3 Torr, ce gaz absorbe 117 W, et sous 1 Torr, 70 W.

La figure où l'on a porté le logarithme de la puissance incidente sur la puissance transmise, en fonction de la pression, montre que la loi de Lambert-Beer n'est absolument pas respectée.

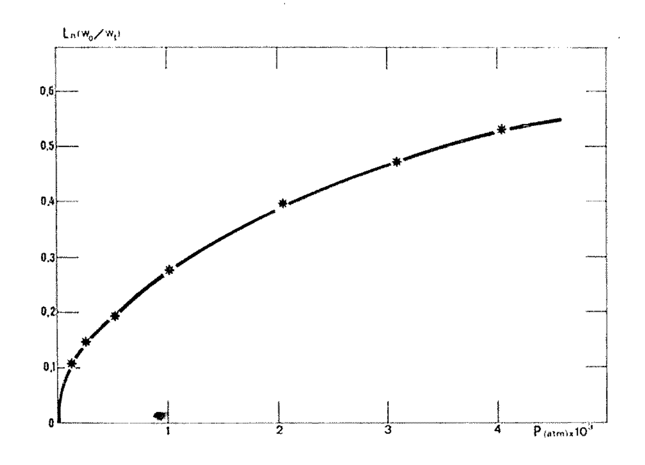
Ce phénomène de transparence autoinduite observé dans des conditions légèrement différentes par Patel ([3]) n'existe qu'aux fortes puissances. Il pourrait donc y avoir à ces intensités lumineuses, une réémission secondaire de photons infrarouges qui expliquerait cette augmentation de transparence.

Une portion seulement de l'énergie totale absorbée est disponible pour élever la température translationnelle des molécules.

Pour l'évaluer, on peut supposer qu'il y a équipartition de l'énergie sur tous les degrés de liberté de la molécule ainsi que dans les trois plans de rotation et sur les trois axes de translation.

La molécule de SF_6 possède par sa haute symétrie 11 raies Raman et infrarouge actives, dont deux correspondent à la vibration de 10,6 μ (⁴).

L'énergie absorbée possède donc 17 possibilités égales de répartition dont on peut retrancher une des deux vibrations d'entrée correspondant à la réémission ou au pouvoir réfléchissant de la molécule. On peut donc



estimer en *première approximation* que 3/16e de l'intensité absorbée, se trouve convertie en énergie de translation des molécules de SF_6 et donc en chauffage du milieu gazeux.

Ces hypothèses simplificatrices permettent d'évaluer la puissance translationnelle disponible dans le milieu traversé.

Pour une cellule de 6,2 cm de longueur et de volume égal à 52,6 ml celle-ci est égale pour une mole de gaz à 4 280 W sous 0,326 Torr et à 10 500 W sous 3,78 Torr.

Si l'on adopte l'équivalence suivante :

$$\Delta W_{\text{transl}} = 3/2 \text{ R } \Delta T,$$

il correspond respectivement à ces deux pressions : 636 et 1130 K.

Ainsi un gaz qui n'absorbe pas lui-même à 10,6 μ, peut être décomposé par un faisceau laser émis sur cette longueur d'onde.

Le temps de chauffage se trouve ainsi strictement limité à celui d'irradiation. Dans le même temps, il est possible de moduler la température du milieu en agissant sur la pression partielle de SF_6.

Enfin les effets liés aux parois sont nuls, puisque la trempe des molécules réactionnelles à la sortie du faisceau est presque immédiate. Cette dernière caractéristique est d'une grande importance en cinétique chimique.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) C. Cohen, C. Borde et L. Henry, *Comptes rendus*, 265, série B, 1967, p. 267.
(2) R. L. Wilkin, *J. Chem. Phys.*, 51, 1969, p. 853.
(3) C. K. N. Patel, *Phys. Rev.*, 3e série, 4, 1970, p. 979.
(4) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand, Comp. Inc., 13e édition, 1968.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie générale,
Tour 55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Mobilités électriques du sodium et du potassium dans les verres à alcalis mixtes* Na_2O-K_2O. Note (*) de M. **Jean-Pierre Lacharme**, présentée par M. Ivan Peychès.

En marquant les ions sodium (^{24}Na) ou potassium (^{42}K) à la surface du verre on a suivi leur migration sous un champ électrique constant et déterminé leur mobilité électrique entre 350 et 500°C.

Les cations alcalins Na^+ et K^+ sont responsables de la conduction électrique du verre de composition suivante en moles % : 70,02 SiO_2 ; 11,33 CaO ; 4,49 MgO ; 0,70 Al_2O_3 ; 0,223 SO_3 ; 0,033 FeO et 13,20 (Na_2O + K_2O). Nous définirons, comme pour l'étude des coefficients d'autodiffusion de Na^+ et K^+ dans ce verre [1],

$$X_{Na^+} = \frac{C_{Na^+}}{C_{Na^+} + C_{K^+}},$$

C_{Na^+} et C_{K^+} étant les pourcentages molaires en Na^+ et K^+ ; X_{Na^+} prenant les valeurs 0,995, 0,764, 0,518, 0,29 et 0,02, correspondant aux cinq verres numérotés 1, 2, 3, 4, 5 sur lesquels nous effectuons nos mesures. Les verres polyalcalins, comme ceux-ci, ont souvent fait l'objet d'études expérimentales portant sur la mesure de leur conductivité électrique, c'est-à-dire la somme des produits des concentrations de chaque cation par leur mobilité électrique [2], mais on ne trouve que peu de valeurs de nombres de transport de ces cations [3]. Ici nous décrirons des mesures plus directes de la mobilité de Na^+ et K^+ dans ces cinq verres en suivant leur migration sous un champ électrique constant grâce au montage suivant. Un disque de verre de 1 mm d'épaisseur est collé à l'aide d'une résine au silicone (SISS 805) sur un tube en silice de même diamètre extérieur, de résistance électrique élevée. La partie du tube fermée par la membrane plonge verticalement dans un mélange de sels fondus $NaNO_3$-KNO_3. On remplit l'intérieur du tube du même mélange de nitrates. Le dispositif est complété par deux électrodes en platine ainsi que deux thermocouples de mesure de température plongeant dans chaque compartiment de part et d'autre de la membrane. Grâce aux électrodes, on impose un champ électrique constant, normal aux faces de l'échantillon, pratiquement égal à la différence de potentiel entre les électrodes, divisée par l'épaisseur de la membrane. On néglige la chute de potentiel entre les électrodes et les faces de l'échantillon, le mélange de sels ayant une résistivité très faible devant celle du verre. Les cations Na^+ et K^+ migrent sous l'action du champ électrique et sont remplacés par ceux provenant du mélange $NaNO_3$-KNO_3 (compartiment anodique). Il importe que la composition du mélange soit telle que lors du passage de ces cations dans le verre la composition du

verre en Na_2O-K_2O ne soit pas modifiée. On a constaté, en faisant varier les concentrations en Na^+ et K^+ du mélange $NaNO_3$-KNO_3, que seule la composition correspondant à l'équilibre entre ce verre et le mélange de sels en l'absence de champ électrique, définie et déterminée lors d'une étude précédente ([4]), ne modifiait pas la composition du verre. Ceci implique que l'agitation thermique dans le mélange de sels fondus, la fréquence des échanges cationiques entre celui-ci et le verre, maintiennent constantes les concentrations en Na^+ et K^+ du verre indépendamment des phénomènes de migration.

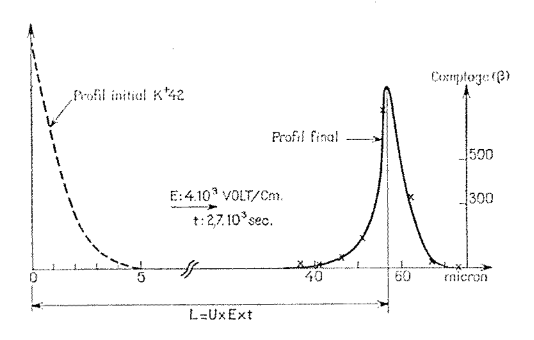


Fig. 1

Avant d'effectuer l'électrolyse de la membrane, on remplace une partie des ions sodium ou potassium superficiels par les ions marqués $^{24}Na^+$ ou $^{42}K^+$ en la plongeant dans un mélange $NaNO_3$-KNO_3 fondu porté à 400°C, marqué en $^{24}Na^+$ ou $^{42}K^+$. La durée d'immersion est fonction des valeurs connues des coefficients d'autodiffusion de Na^+ et K^+ dans ce verre ([1]) et de l'épaisseur que l'on désire « marquer ». L'échantillon est ensuite retiré du bain, nettoyé puis collé sur son support en silice. Le dispositif est placé dans un four entre 350 et 500°C, chaque compartiment rempli du mélange de sels adéquat. Sous l'influence du champ électrique que l'on impose, les ions marqués sur la face cathodique de la membrane quittent l'échantillon et passent dans le sel en direction de la cathode; ceux de la face anodique migrent vers l'intérieur de la membrane. La durée de l'électrolyse est fixée pour des migrations du cation marqué de 30 à 60 μ, distance grande devant l'épaisseur du profil initial en ions marqués (quelques microns) qui, par diffusion tend à augmenter. La cellule est ensuite retirée, l'échantillon décollé et soumis aux attaques successives d'une solution d'acide fluorhydrique dilué à 5 %. A chaque attaque, on retire une épaisseur de verre de quelques microns déterminée par pesées de l'échantillon entre deux attaques. L'activité résiduelle de celui-ci, proportionnelle aux ions marqués restants, est mesurée par comptage du rayonnement β de ^{24}Na ou ^{42}K. En reportant aux profondeurs correspondantes

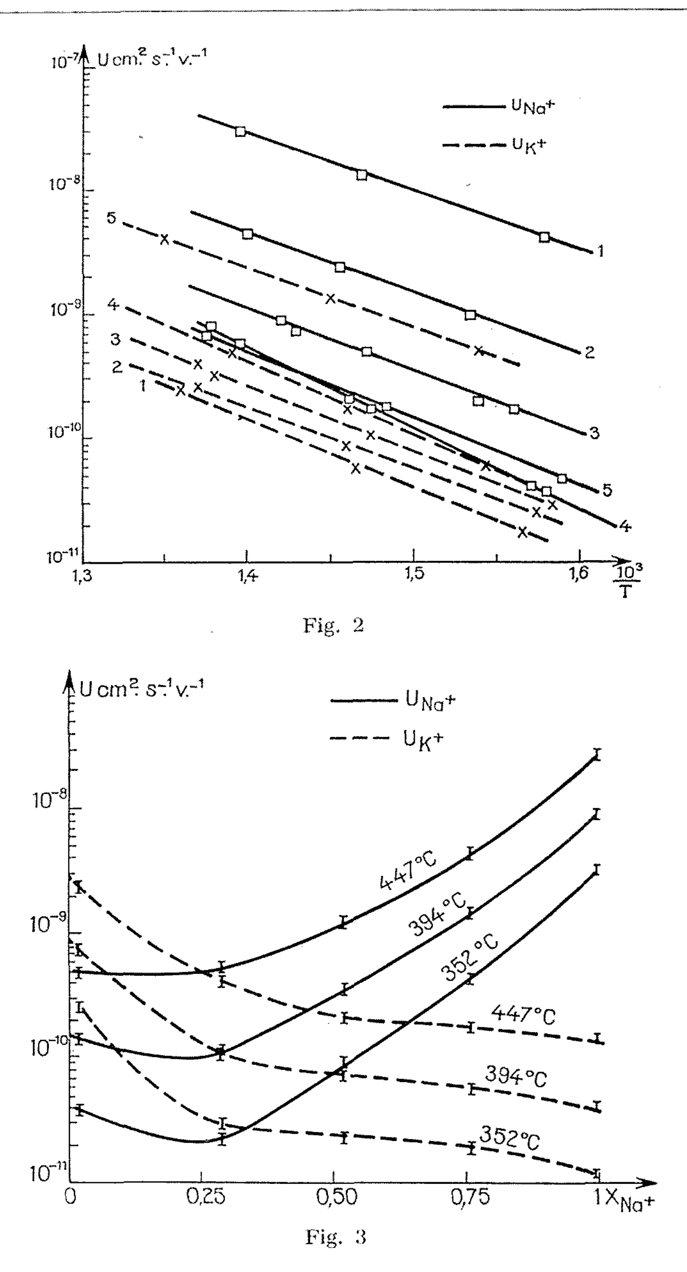


Fig. 2

Fig. 3

les différences du comptage avant et après l'attaque, divisée par les épaisseurs de verre retirées à chaque fois, on obtient le profil en ions marqués dans l'échantillon après migration.

On admet que l'évolution du profil, par diffusion, au cours de la migration ne modifie pas la progression de son maximum dont le déplacement L

dans la direction du champ est donné par $L = U \times E \times t$ où U est la mobilité électrique des cations, E le champ et t la durée de son application.

Mesurant L et connaissant les valeurs de E et de t on tire U. Sur la figure 1 on a représenté le profil relevé après la migration de $^{42}K^{+}$ dans le verre 4; en pointillé, le profil initial.

Pour chaque cation et chaque composition de verre on a réalisé trois migrations à trois températures différentes comprises entre 350 et 450°C sous des champs toujours inférieurs à 10^{3} V/cm. Les expériences recommencées deux fois dans certains cas, montrent que l'erreur sur les valeurs des mobilités électriques obtenues ne dépassent pas 10 %. Au cours de la migration, l'échauffement par effet Joule de l'échantillon entraîne une élévation de la température de celui-ci, de quelques degrés par rapport à la température mesurée des bains de nitrates. En comparant sa résistance électrique à celle d'un échantillon identique mesurée en fonction de la température et en l'absence d'effet Joule appréciable, on a pu connaître la température effective de l'échantillon à tout instant de l'électrolyse.

En portant les logarithmes des mobilités électriques des cations sodium et potassium en fonction de l'inverse de la température absolue T dans les différents verres. On obtient des droites car U s'écrit

$$U = A\, e^{-\frac{E_u}{RT}},$$

avec A = Cte, R, constante des gaz parfaits. Les pentes de ces droites nous donnent l'énergie d'activation E_u.

L'allure des variations de U_{Na^+} et U_{K^+} avec X_{Na^+}, pour trois températures (*fig.* 3), ressemble à celle de D_{Na^+} et D_{K^+}, coefficients d'autodiffusion [*fig.* 3 de (1)]. On verra, dans une prochaine publication, qu'en reportant les valeurs des mobilités électriques et des coefficients d'autodiffusion de ces cations dans la formule de Nernst-Einstein, que le facteur de corrélation de chaque cation varie sensiblement avec X_{Na^+}, résultat utile pour l'étude des conditions de déplacement de ceux-ci dans les verres mixtes et de celle de la conductivité électrique de ces verres.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) J. P. Lacharme, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1350.
(2) J. O. Isard, *J. of Non cryst. Solids*, 1, 1969, p. 235-261.
(3) K. Hughes et J. O. Isard, *Phys. Chem. Glasses*, 9, n° 2, 1968, p. 37.
(4) J. P. Lacharme, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 559.

Laboratoire d'Électrolyse,
C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Étude électrochimique en milieu sulfate de sodium de différents alliages fer-chrome.* Note (*) de MM. **Nisso Barbouth**, **Jacques Pagetti** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence de la teneur en chrome sur l'aptitude à la passivation des alliages fer-chrome a été précisée en milieu sulfate de sodium. Sur les alliages à 23 % en chrome on peut à partir des courbes $I = f(E)$ déterminer la valeur de l'enthalpie libre de formation de la couche responsable de l'état passif qui serait une couche chimisorbée d'oxygène.

Les alliages Fe-5 % Cr, Fe-10 % Cr et Fe-23 % Cr sous forme de plaquettes étaient polis électrolytiquement puis après un traitement thermique de 15 h à une température de 1200°C dans de l'hydrogène rigoureusement pur, ils étaient trempés sous cette atmosphère puis introduits dans la cellule électrolytique sous atmosphère inerte.

Deux types de mesures ont été réalisées : tracé des courbes intensité-potentiel et mesure de la résistance de polarisation R_p. Pour les alliages Fe-5 % Cr et Fe-10 % Cr, nous avons utilisé une solution de sulfate de sodium de concentration 10^{-2} N à pH 2,5 et pour les alliages Fe-23 % Cr, 10^{-1} N à pH 1. Ces solutions étaient désaérées par barbotage d'argon U pendant 12 h avant utilisation.

Les figures 1, 2 et 3 représentent, pour les trois alliages étudiés la variation de l'intensité du courant mesuré en fonction du potentiel imposé après obtention du potentiel stable de dissolution. Le tableau reproduit les valeurs moyennes du potentiel E_0, de la résistance de polarisation et du courant de corrosion i_0, calculé à partir de l'extrapolation des droites de Tafel cathodiques. Ces valeurs ont été obtenues après avoir maintenu les échantillons pendant 5 h dans la solution.

Tableau

	E_0 en volts E/H_2 à 25°C	R_p (Ω)	i_0 (μA/cm²)
Fe-5 % Cr	−0,290	875	60
Fe-10 % Cr	−0,285	350	180
Fe-23 % Cr	−0,278	30	180

On constate que le potentiel de dissolution est légèrement plus noble à mesure que la teneur en chrome s'élève et que la vitesse de corrosion est plus élevée dans le même milieu pour un alliage Fe-10 % Cr que pour un alliage à 5 % Cr.

La différence de comportement est cependant beaucoup plus significative sur les courbes $I = f(E)$. Ainsi l'alliage 5 % ne montre aucune aptitude à se passiver. Pour l'alliage 10 % Cr on observe un pic dans le domaine anodique qui indique que cet alliage est susceptible de se passiver lorsqu'on lui impose un potentiel de + 160 mV. L'intensité correspondant au sommet du pic est de 1,5 mA. La quantité de coulombs nécessaire

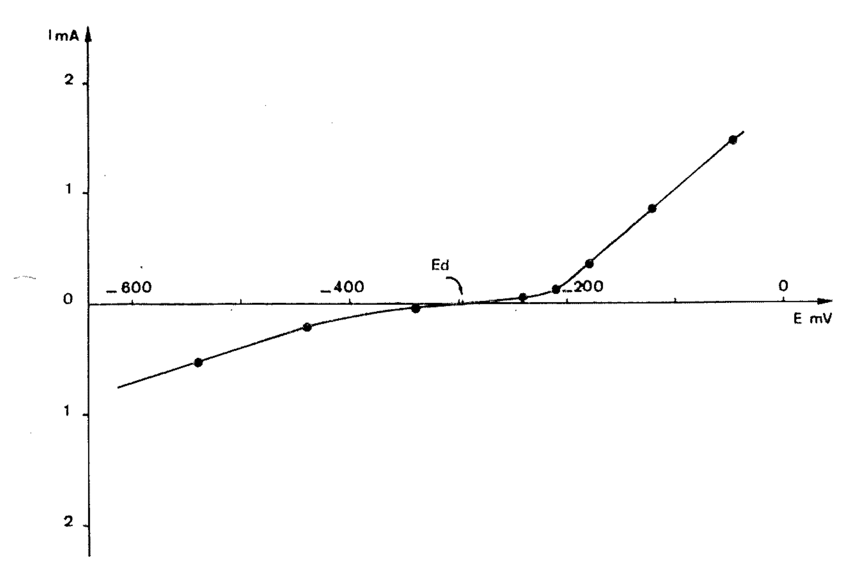


Fig. 1. — Alliage Fe-5 % Cr traité 15 h sous H_2 à 1200°C.
Courbe $I = f(E)$ dans Na_2SO_4, 10^{-2} N, pH 2,5.

pour former la couche protectrice peut s'obtenir en intégrant la courbe $I = f(E)$ entre le potentiel E_D et le potentiel de Flade E_F, on trouve 1,9 c/cm². Un résultat comparable a été trouvé par différents auteurs dans le cas d'alliages de même teneur en chrome en présence d'acide sulfurique et l'hypothèse a été émise que la passivation serait due à la formation d'un film d'oxyde Cr_2O_3 [(1), (2), (3)].

L'alliage 23 % Cr présente un état de transition actif passif. Une courbe de ce type a été observée pour des alliages de teneurs voisines en chrome en présence d'acide sulfurique et interprétée en admettant que le premier pic de passivation serait dû à la formation réversible d'une couche d'adsorption (4). Nous avons vérifié dans nos expériences le caractère réversible de la formation de ce film passif et trouvé pour la quantité de courant nécessaire à sa formation 0,031 c/cm², valeur compatible avec cette hypothèse et très proche de celle trouvée par Olivier (5) et Uhlig (6). Pour les potentiels les plus élevés il y aurait formation irréversible d'une couche d'oxyde.

Il a été montré par Uhlig qu'on peut atteindre la valeur de l'enthalpie libre de formation du premier film formé par simple détermination du potentiel de Flade E_F^0 en utilisant la relation suivante : $\Delta G_0^{(1)} = nFE_F^0$ valable pour pH 0.

Dans ce travail nous avons trouvé pour l'alliage Fe-23 % Cr, $E_F = -0{,}248$ V pour pH 1. En ramenant cette valeur au pH 0 au moyen de la relation $E_F^0 = \text{Cte} - 0{,}058$ pH, on obtient $\Delta G^0_{(1)} = -8{,}8$ kcal mole^{-1}.

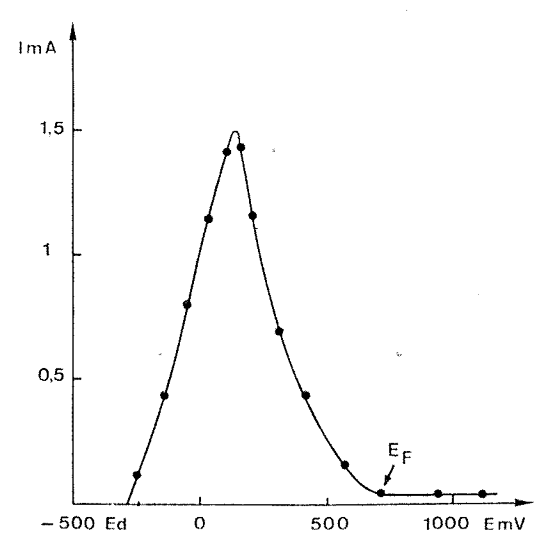


Fig. 2. — Alliage Fe-10 % Cr traité 15 h sous H_2 à 1200°C.
Courbe $I = f(E)$ dans Na_2SO_4, 10^{-2} N, pH 2,5.

Si on admet que $\Delta G^0_{(1)}$ correspond à l'enthalpie libre de la réaction

(1) $$(\text{Cr-Fe})_{\text{surface}} + H_2O \rightarrow (\text{Cr-Fe}) - O_{\text{ads}} + 2\,H^+ 2\,e^-,$$

on peut calculer l'enthalpie libre de chimisorption de l'oxygène moléculaire sur l'alliage Fe-23 % Cr à partir de la relation $\Delta G^0_{\text{ads}} = \Delta G^0_{(1)} + \Delta G^0_{(H_2O)}$ avec $\Delta G^0_{(H_2O)} = -56{,}590$ kcal [7], ΔG^0_{ads} est alors égal à $-65{,}500$ kcal/atome d'oxygène.

On constate que cette valeur est très voisine de celle trouvée par Uhlig pour le chrome pur (— 66 kcal); elle est légèrement supérieure à celle que l'on pourrait déduire par interpolation en se servant de la valeur (— 56,5 kcal) obtenue pour l'alliage à 20 % Cr. Cette étude nous permet de conclure que le comportement des alliages fer-chrome en milieu sulfate de sodium est très comparable à leur comportement en milieu acide sulfurique.

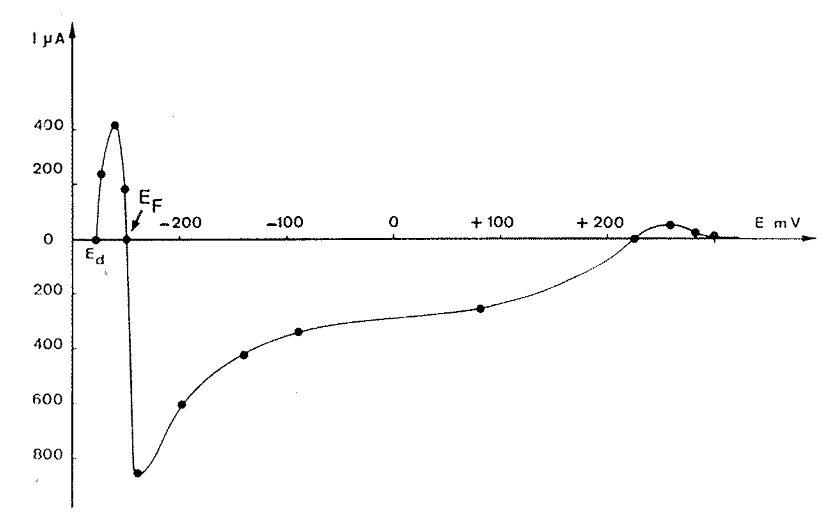


Fig. 3. — Alliage Fe-23 % Cr traité 15 h sous H_2 à 1200°C.
Courbe I = *f* (E) dans Na_2SO_4, 10^{-1} N, pH 1.

On confirme notamment la possibilité de rendre un alliage 23 % Cr passif par la formation probable en solution d'une couche d'adsorption d'oxygène. Nous pensons poursuivre cette étude en réalisant une telle couche d'adsorption non plus en solution mais par des traitements préalables à haute température dans des mélanges H_2/H_2O de compositions appropriées.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) H. J. Rocha et C. Lennartz, *Archiv. Eisenhüttenw.*, 26, 1955, p. 117.
(2) C. Carius, *Archiv Eisenhüttenw.*, 26, 1955, p. 769.
(3) P. F. King et H. H. Uhlig, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 2026.
(4) R. P. Frankenthal, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 542.
(5) R. Olivier, *International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics* (*Proc. 6th Meeting Poitiers*, Butterworths, London, 1954, p. 314).
(6) H. H. Uhlig, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 626 et 700.
(7) W. Latimer, *Oxydation potentiels*, 2e éd., Prentice Hall, New York, 1952.

Laboratoire de Métallurgie
et Physicochimie des Surfaces
et Laboratoire de Génie chimique,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

SPECTROCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude de la vibration de valence du groupe* C=S : *spectres infrarouges de cycloalcène-thiones dans la région* 1000-1700 cm^{-1}. Note (*) de MM. **Claude G. Andrieu, Patrick Metzner** et **Yves Mollier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les spectres infrarouges de trois cyclopentène-2 thiones et de deux cyclohexène-2 thiones sont analysés dans la région 1000-1700 cm^{-1}. La position et l'intensité de la bande ν(C=C) sont discutées. Le spectre Raman de la triméthyl-3.4.4 cyclopentène-2 thione et le spectre infrarouge du même composé deutérié en position 3 et 5 montrent que pour les cyclopentène-thiones il n'existe pas de bande caractéristique de la vibration ν(C=S). Pour les cyclohexènethiones la bande située vers 1220 cm^{-1} aurait un caractère notable de ν(C=S).

Aucune étude infrarouge de thiocétones éthyléniques n'ayant été faite jusqu'alors nous avons réalisé les spectres infrarouges (et dans un cas le spectre Raman) de diverses cyclopentène-2 thiones et cyclohexène-2 thiones dans la région 1000-1700 cm^{-1}. Nous avons limité ce travail à l'examen de la position et de l'intensité intégrée des bandes ν(C=C) et des bandes ν(C=S). En particulier nous avons voulu déterminer s'il existait, pour ces composés, une bande ayant un caractère notable de ν(C=S) comme c'est le cas pour les thiocétones aliphatiques [1].

1. Région 1580-1720 cm^{-1}. — Dans le tableau, où nous avons joint les nombres d'ondes et les intensités des bandes ν(C=O) et ν(C=C) des cétones de même squelette carboné, nous pouvons constater que la position de la bande ν(C=C) varie en fonction de la nature et de la position des substituants : la présence d'un second méthyle sur la double liaison dans le composé **3** *b* provoque un accroissement du nombre d'ondes. Le même phénomène est observé pour la cétone **3** *a* correspondante.

D'autre part le couplage entre les vibrations C=X et C=C et l'interaction par effet mésomère entre les deux groupements sont responsables de la différence (30 cm^{-1}) des nombres d'onde ν(C=C) d'une cétone et de la thiocétone correspondante. Pour le groupement >C=C—C=X l'importance des formes limites telles que $\overset{+}{>C}$—C=C—$\overset{-}{X}$ dépend de la nature de l'hétéroatome X; on sait que le groupe thiocarbonyle est plus sensible à l'effet mésomère que le groupe carbonyle [2]. D'ailleurs, le fait que les moments dipolaires de ces thiocétones [4 D [3]] soient très supérieurs à ceux [2,7 D [4]] des cyclanethiones montre bien cet effet. De plus, la présence d'un groupe C=S accroît notablement l'intensité intégrée de la bande ν(C=C) ce qui confirme le phénomène.

2. Région 1000-1500 cm^{-1}. — *Pour les cyclopentènethiones*, on observe entre 1300 et 1500 cm^{-1} les bandes de déformation des groupements méthyle et méthylène dont nous ne ferons pas ici l'analyse détaillée. La position de ces bandes est voisine dans une cétone et une thiocétone

TABLEAU

Position et intensité des bandes infrarouges (*Solvant* C_2Cl_4)

	X = O		X = S			
	ν (C=O) (cm^{-1})	ν (C=C) (cm^{-1})	ν (C=C) (cm^{-1})	Suite I (cm^{-1})	Suite II (cm^{-1})	Suite III (cm^{-1})
Me X=O 1 *a* X=S 1 *b*	1718,5 (31 300) 1711 (5) (41 500)	1627,5 (6 800) 1625 (5) (6 500)	1596,5 (9 400)	1304 (6 000)	1195 (3 300)	1097,5 (3 200)
Me, Me, Me X=O 2 *a* X=S 2 *b*	1718 (30 200)	1622 (6 000)	1591 (9 000)	1283 (4 500) 1261 (1 600)	1131 (7 700)	1092 (3 800)
Me, Me, CD_3, D, D X=O 2 *ad* X=S 2 *bd*	1710	1618	1586	1275	1147,5 1121	1100 1090
Me, Me, Me, Me X=O 3 *a* X=S 3 *b*	1706,5 (26 700)	1651,5 (7 600)	1614 (7 500)	1296 (2 900) 1277 (4 300)	1157,5 (4 300)	1085 (4 000) environ
Me, Me, Me X=O 4 *a* X=S 4 *b*	1673,5 (31 000) 1674 (6)	1636 (1 900)	1604 (9 500)	1232 (2 200)	–	1095
Me, Me, Me X=O 5 *a* X=S 5 *b*	1678 (24 000)	1639 (1 300)	1608 (6 900)	1221 (3 000) 1208	–	1070

Les intensités intégrées (en $cm^{-2}.mole^{-1}.l^{+1}$) sont indiquées entre parenthèses.

de même structure. Par contre entre 1000 et 1310 cm^{-1} les spectres sont profondément modifiés quand on passe d'une cétone à la thiocétone correspondante. Les vibrations squelettales étant donc très perturbées l'attribution d'une fréquence à la vibration ν (C=S) n'est pas possible par simple comparaison; c'est pourquoi notre étude a porté sur trois exemples de composés de structure très voisine; nous avions l'espoir d'observer

pour toutes les thiocétones une bande ayant des caractéristiques voisines. Nous avons relevé dans le tableau trois suites de bandes susceptibles de posséder un caractère de ν (C=S) notable.

La suite I se situe vers 1280-1300 cm^{-1}. En retenant les bandes d'intensité voisine situées respectivement à 1304, 1283 et 1277 cm^{-1} pour **1** *b*, **2** *b* et **3** *b*, on constate l'effet des groupes méthyles sur le ν (C=S), cet effet provoque un abaissement du nombre d'ondes en accord avec ce que nous avions observé dans la série aliphatique ([1]).

Nous avons déterminé également le spectre Raman de la thiocétone **3** *b* : nous notons une bande intense à 1280 cm^{-1} polarisée ($\rho = 0,5$). Cependant, le facteur de polarisation est voisin de 0,5 pour toutes les bandes situées entre 1000 et 1300 cm^{-1}, ce qui permet d'envisager une participation notable de la vibration ν (C=S) pour les autres bandes.

L'examen du spectre infrarouge du composé **2** *b-d* (deutérié à 65 %) montre que parmi les trois bandes envisagées pour le composé **2** *b* seule la raie située à 1131 cm^{-1} se déplace notablement vers les faibles nombres d'ondes. La différence observée entre le produit non deutérié et le produit deutérié est de 10 cm^{-1}, voisine de la différence observée pour la bande carbonyle des composés **2** *a* et **3** *a*. Ceci constituerait un argument en faveur de l'attribution de la raie à 1131 cm^{-1} (composé **2** *b*) à la vibration ν (C=S).

La troisième suite de bandes à considérer et dont les nombres d'ondes sont voisins de 1090 cm^{-1} est assez cohérente. Les caractéristiques de cette bande, intensité en infrarouge et Raman, polarisation en Raman, permettent d'envisager la possibilité d'une participation de la vibration ν (C=S) à cette bande. Toutefois les thiocétones aromatiques ([7]) ou aliphatiques ([1]) à chaîne ouverte ainsi que les dithiole-1.2 thiones-3 ([8]) possèdent une bande ν (C=S) située entre 1170 et 1280 cm^{-1} ; si on admet que l'influence de l'angle $\widehat{C-C(=X)-C}$ est la même pour le groupe thiocarbonyle et pour le groupe carbonyle, la bande ν (C=S) des cyclopentènethiones devrait se situer à des nombres d'ondes nettement supérieurs à 1170 cm^{-1}. La participation à une bande située à 1090 cm^{-1} est donc probablement faible.

Pour les cyclohexènethiones **4** *b* et **5** *b* les vibrations squelettales observées entre 1000 et 1300 cm^{-1} sont assez peu différentes dans les spectres d'une cétone et de la thiocétone correspondante. Pour la thioisophorone **4** *b* il apparaît deux bandes nouvelles à 1232 et 1095,5 cm^{-1}. La triméthyl-3.6.6 cyclohexènethione **5** *b* présente trois bandes d'intensité notable à 1221, 1208 et 1070,5 cm^{-1} absente dans le spectre de la cétone correspondante. Compte tenu des résultats antérieurs, la valeur la plus probable pour la bande ν (C=S) se situe à 1232 cm^{-1} pour **4** *b* et 1221 cm^{-1} pour **5** *b*. Ce résultat rend bien compte de l'abaissement dû à l'effet inducteur des méthyles en α du groupe >C=S pour le composé **5** *b*.

Les spectres infrarouges ont été déterminés sur un spectrographe « Perkin-Elmer 225 ». Les intensités intégrées ont été obtenues par planimétrie. Les composés ont été préparés par action du sulfure d'hydrogène sur les cétones en présence d'acide chlorhydrique à 0° ([3]).

(*) Séance du 16 octobre 1972.

([1]) C. Andrieu et Y. Mollier, *Spectrochim. Acta*, 28, série A, 1972, p. 785.

([2]) A. Luttringhaus et J. Grohman, *Z. Naturforsch.*, 10 *b*, 1955, p. 365; H. Lumbroso et J. Barassin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3148; M. J. Janssen et J. Sandström, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2339; T. Nishiguchi et Y. Iwakura, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 1591.

([3]) P. Metzner et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3138.

([4]) H. Lumbroso et C. Andrieu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3201.

([5]) R. L. Erskine et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3425.

([6]) R. Mecke et K. Noack, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 210.

([7]) C. Andrieu, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2457.

([8]) J. Fabian et R. Mayer, *Chem. and. Ind.*, 1966, p. 1962.

Laboratoire
des Composés thioorganiques,
Université de Caen,
14032 Caen-Cedex,
Calvados.

MÉTALLURGIE. — *Sur les tensions internes et la formation des fissures dans les dépôts électrolytiques d'alliages nickel-molybdène.* Note (*) de Mme **Élisabeth Chassaing**, MM. **Vu Quang Kinh** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il a été montré que les dépôts d'alliage Ni-Mo provenant d'un bain à base de citrate trisodique contenant du chlorure ou du sulfamate de nickel sont exempts de fissure lorsque la densité de courant cathodique est supérieure à une certaine valeur (1,2). Dans ce travail on étudie la variation des tensions internes, celle de la composition de l'alliage déposé et de son épaisseur sans fissure en fonction de divers paramètres expérimentaux tels que la nature du bain et la densité de courant cathodique. Il apparaît que les fissures se forment lorsque la teneur en molybdène et les contraintes de traction dépassent certaines valeurs qui varient avec l'épaisseur du dépôt.

Au cours de travaux précédents nous avons mis au point les conditions d'élaboration d'alliages Ni-Mo électrodéposés exempts de fissure et très résistants à la corrosion [(1), (2)]. Nous étudions ici les différents paramètres susceptibles d'intervenir dans la formation des fissures. Parmi ceux-ci nous distinguerons d'une part des paramètres qui sont liés aux conditions d'électrolyse (densité de courant cathodique, composition du bain), et d'autre part ceux qui sont intrinsèques aux dépôts (tensions internes, teneur en molybdène, épaisseur, propriétés mécaniques).

En premier lieu nous avons étudié conjointement à l'influence de la densité de courant cathodique, celle de la composition du bain d'électrolyse sur la composition du revêtement. Dans ce but nous avons utilisé deux bains de même concentration en constituants métalliques, l'un contient du sulfamate et l'autre du chlorure de nickel. Le sulfamate de nickel utilisé est sous forme de solution à 55 % en poids.

	A		B	
	g/l	M/l	g/l	M/l
$NiCl_2$, 6 H_2O	4,76	0,02	47,6	0,2
Sulfamate de nickel : Ni $(NH_2SO_3)_2$, 4 H_2O	73,6 (*)	0,18	–	–
Na_2MoO_4, 2 H_2O	7,3	0,03	7,3	0,03
Citrate trisodique : $Na_3C_6H_5O_7$, 5 H_2O	90	0,25	90	0,25

(*) en ml/l.

Ces deux bains conduisent à des revêtements de composition identique dont la teneur en molybdène diminue lorsque la densité de courant croît (*fig.* 1). D'autre part, nous avons vérifié que conformément aux lois de l'électrodéposition d'alliages la concentration en molybdène dans le dépôt variait dans le même sens que celle du bain.

Les rendements de courant cathodique globaux passent par un maximum entre 5 et 7 A/dm² (*fig.* 1, courbes 2 et 3). Le rendement relatif au bain A (sulfamate) est supérieur à celui du bain B (chlorure). Les rendements partiels en nickel suivent des courbes analogues tandis que les rendements partiels en molybdène diminuent à mesure que la densité de courant augmente. Pour de faibles et de fortes densités de courant, l'hydrogène et le molybdène sont réduits préférentiellement tandis qu'aux valeurs moyennes c'est le nickel.

Nous étudions ensuite certaines caractéristiques des dépôts susceptibles d'être conditionnées par les paramètres expérimentaux précédents. On sait que les revêtements électrolytiques sont en général sujets à des tensions internes qui, lorsqu'elles sont trop importantes, provoquent la fissuration ou l'écaillage des revêtements.

Nous avons mesuré ces tensions par la méthode de la cathode flexible qui consiste à effectuer le dépôt sur une des faces d'une plaquette métallique relativement mince. Selon leur valeur, les contraintes internes engendrées dans le revêtement provoquent une courbure plus ou moins importante de la cathode. La valeur de ces contraintes calculée d'après la formule de Stoney [3] :

$$\sigma = \frac{E\, d^2\, \delta}{3\, L^2\, e},$$

où :

E représente le module d'élasticité de la cathode ($E = 20\,500$ kg/mm²) pour le substrat de fer Armco recuit;

d et L respectivement l'épaisseur (0,37 mm) et la longueur (6 cm) de la plaque cathodique;

e l'épaisseur du dépôt (10-15 μ);

δ déviation de l'extrémité libre de la cathode.

Dans tous les cas étudiés nous avons observé des contraintes de traction qui correspondent à une diminution de volume des dépôts. Un traitement thermique à 200°C ne conduit pas à un relâchement de ces contraintes.

Pour les deux bains A et B les tensions internes sont du même ordre de grandeur et diminuent lorsque la densité de courant augmente. D'autre part on peut définir une épaisseur dite de fissuration ε au-delà de laquelle le revêtement se fissure. Cette épaisseur croît rapidement avec la densité de courant; pour une même densité, ε est plus élevé lorsque le bain est moins concentré en molybdène. D'autre part, ε est supérieur dans le cas du bain A (sulfamate) que dans celui du bain B (chlorure). L'examen des variations des tensions internes et de l'épaisseur de fissuration en fonction de la densité de courant laisse apparaître une corrélation entre ces deux grandeurs : plus les tensions sont élevées, moins l'épaisseur de fissuration est grande. Autrement dit lorsque les contraintes internes sont supérieures à un seuil de 15 ou 20 kg/mm² seuls des dépôts très minces

(moins de 15 μ) sont obtenus sans fissure. Ce seuil semble faible si on le compare à la charge de rupture d'alliages massifs Ni-Mo. Cela confirme le fait que les alliages électrodéposés sont en général moins ductiles que les alliages préparés par voie thermique [(4), (5)].

Sur la figure 2 nous avons porté l'épaisseur de fissuration ε et les tensions internes σ en fonction de la teneur en molybdène dans le dépôt. Le bain sulfamate permet d'obtenir une épaisseur de fissuration ε_A supérieure à celle du bain chlorure bien que les tensions internes soient analogues. Pour le bain B nous avons également étudié l'influence de la concentration en molybdène du bain et celle de quelques adjuvants tels que le sulfate d'hydrazine, la saccharine, l'acide paratoluène sulfonique : les points expérimentaux correspondants se placent également sur cette courbe ε_B.

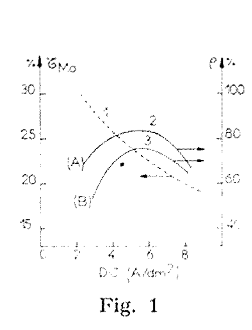


Fig. 1

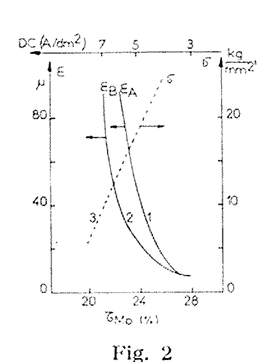


Fig. 2

Fig. 1. — Teneur en molybdène τ_{Mo} dans l'alliage déposé (courbe 1 et rendements de courant cathodique globaux relatifs respectivement aux bains A (sulfamate) et B (chlorure) (courbes 2 et 3) en fonction de la densité de courant cathodique.

Fig. 2. — Tensions internes (courbe 1), épaisseurs de fissuration relatives respectivement aux bains A et B (courbes 2 et 3) en fonction de la teneur en molybdène dans le dépôt.

Ces produits ne semblent pas modifier essentiellement les contraintes dans les dépôts ayant la même composition que ceux provenant des bains sans addition. D'autre part, la comparaison des courbes ε et σ de la même figure 2 nous montre que l'épaisseur de fissuration diminue et que les tensions internes s'élèvent rapidement lorsque la teneur en molybdène du dépôt croît. Étant donné que les dépôts ayant une teneur en molybdène supérieure à 20 % seraient des solutions solides sursaturées de molybdène dans le nickel [la sursaturation étant un phénomène assez général dans les dépôts d'alliages (5)], l'augmentation rapide de tensions internes dans ces dépôts Ni-Mo peut être en grande partie attribuée au degré de sursaturation de la solution Ni-Mo.

En conclusion, la tendance à la formation des fissures des dépôts Ni-Mo est principalement liée à deux facteurs : d'une part les tensions internes

qui sont d'autant plus importantes que le dépôt est plus riche en molybdène et d'autre part la résistance mécanique du dépôt qui est supérieure avec le bain sulfamate.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) E. CHASSAING, F. BOURELIER, VU QUANG KINH et J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 914 et 1948.

(2) VU QUANG KINH et J. MONTUELLE, Brevet d'Invention 7042950, déposé le 30 novembre 1970 par l'A. N. V. A. R., *Corrosion T. P. F.*, 19, n° 5, 1971, p. 237-248.

(3) G. G. STONEY, *Proc. Roy. Soc.*, A 82, 1909, p. 172.

(4) A. BRENNER, *Electrodeposition of Alloys*, 1, p. 118.

(5) VU QUANG KINH, *Corrosion T. P. F.*, 19, n° 3, 1971 p. 93-105; 20, n° 4, 1972, p. 266-275; 20, n° 5, 1972, p. 342-351; *Bull. Doc. Centre Inform. Chrome Dur*, juillet 1972, p. 1-45.

Centre d'Études
de Chimie Métallurgique
du C. N. R. S.,
15, rue Georges Urbain,
94400 Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Interaction soluté-soluté dans les alliages liquides binaires à très grande dilution.* Note (*) de

M. **Philippe Bedon**, Mme **Régina Martin-Garin** et M. **Pierre Desré**,

présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs relient l'énergie de rapprochement soluté-soluté au coefficient enthalpique $\eta_{\rm B}^{\rm B} = (\partial^2 \Delta {\rm H}/\partial x_{\rm B}^2)_{x_{\rm B}=0}$. Ces deux grandeurs sont calculées en utilisant le potentiel perturbateur créé par un atome soluté dans une matrice métallique liquide. Le potentiel utilisé est obtenu dans l'hypothèse des électrons libres et l'approximation « Hartree self-consistent ». Une comparaison entre les coefficients enthalpiques calculés et déterminés expérimentalement est établie.

Nous désignons par énergie de rapprochement soluté-soluté la différence entre l'énergie du système comportant deux atomes solutés B en position de proches voisins et celle du système où les atomes de B sont infiniment éloignés l'un de l'autre dans la matrice. Le signe de cette énergie permet de conclure à la tendance à l'attraction ou à la répulsion entre atomes solutés. Si nous limitons les interactions aux proches voisins, nous pouvons exprimer cette énergie à l'aide d'un modèle en paires. En effet, si $\varepsilon_{ij}^{\rm AA}$ et $\varepsilon_{ij}^{\rm AB}$ représentent respectivement l'énergie d'une paire d'atomes ij dans le métal A pur et dans l'alliage AB, n le nombre de coordination — supposé identique — des atomes A ou B à l'état liquide, cette énergie s'écrit

$$\omega = -2\left(\alpha - \frac{\beta}{2}\right), \qquad \text{avec} \quad \alpha = (\varepsilon_{\rm AB}^{\rm AB} - \varepsilon_{\rm AA}^{\rm AA}), \qquad \beta = (\varepsilon_{\rm BB}^{\rm AB} - \varepsilon_{\rm AA}^{\rm AA}).$$

Les termes α et β peuvent être évalués à partir du potentiel perturbateur créé par un atome de soluté dans une matrice métallique.

Ce potentiel perturbateur obtenu dans l'hypothèse des électrons libres et l'approximation « Hartree self-consistent » [(1), (2), (3)] s'écrit sous sa forme asymptotique

$$\text{(1)} \qquad {\rm V}_p(b) = \frac{{\rm Z}\,\pi\, e a_0}{k_{\rm F}\,(1 + 2\,\pi\, a_0\, k_{\rm F})^2}\,\frac{\cos 2\, k_{\rm F}\, b}{b^3},$$

où $a_0 = h^2/4\,\pi^2\, me^2$, e et m sont la charge et la masse de l'électron, b la distance d'un atome à ses premiers voisins dans la matrice, h la constante de Planck, $k_{\rm F}$ le vecteur d'onde au niveau de Fermi, Z la différence algébrique entre les valences $({\rm Z} + z)$ de l'impureté et z de la matrice.

En exprimant l'énergie électrostatique des ions au voisinage de l'impureté on obtient l'expression suivante :

$$\omega = \frac{2\,{\rm Z}^2\,\pi\, e^2\, a_0}{k_{\rm F}\,(1 + 2\,\pi\, a_0\, k_{\rm F})^2}\,\frac{\cos 2\, k_{\rm F}\, b}{b^3}.$$

Comme le montre la relation (1) le signe du potentiel perturbateur $V_p(b)$ dépend d'une part de la matrice par l'intermédiaire de $\cos 2 k_F b$ et d'autre part de l'impureté par sa différence de valence Z avec le solvant, par contre l'énergie de rapprochement ω a le même signe que $\cos 2 k_F b$. Comme $\cos 2 k_F b$ est positif pour les métaux monovalents et négatif pour les métaux di et trivalents (tableau I), il s'ensuit une tendance à la répulsion entre atomes de soluté pour les matrices monovalentes et à l'attraction pour les matrices di ou trivalentes.

TABLEAU I

Métal	T_f(K)	V_{T_f} ($cm^3.mole^{-1}$)	Réf.	$k_F \times 10^{-8}$ à T_f	$b \times 10^8$ (cm)	Réf.	$\cos 2 k_F b$
Cu.....	1357	7,942	[4]	1,309	2,57	[8]	0,958
Ag.....	1234	11,558	[4]	1,155	2,86	[9]	0,961
Au.....	1336	11,345	[5]	1,162	2,85	[9]	0,942
Zn.....	692	9,936	[4]	1,531	2,71	[10]	—0,429
Cd.....	524	14,090	[6]	1,365	3,06	[11]	—0,430
Al.....	933	11,389	[7]	1,674	2,84	[12]	—0,996

L'énergie de rapprochement ω, grandeur microscopique, peut être reliée au coefficient enthalpique η_{B}^{B}.

En effet, si N_A et N_B sont les nombres d'atomes de A et de B et p le nombre de paires AB dans un alliage très dilué en B, l'énergie interne de l'alliage s'écrit

$$\Delta E = np\, \varepsilon_{AB}^{AB} + \frac{n}{2}(N_A - P)\, \varepsilon_{AA}^{AB} + \frac{n}{2}(N_B - P)\, \varepsilon_{BB}^{AB} - \frac{n}{2} N_A\, \varepsilon_{AA}^{AA} - \frac{n}{2} N_B\, \varepsilon_{BB}^{BB}.$$

En supposant de plus que l'énergie d'une paire AA dans l'alliage dilué est identique à celle d'une paire AA dans le métal A pur liquide, il vient

$$\Delta E = n P\left(\alpha - \frac{\beta}{2}\right) + \frac{n}{2} N_B (\beta + \varepsilon_{AA}^{AB} - \varepsilon_{BB}^{BB}).$$

Dans l'hypothèse d'une distribution complètement désordonnée des atomes A et B :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta H}{\partial x_B^2}\right)_{x_B = 0} = -2 n \mathcal{N} \left(\alpha - \frac{\beta}{2}\right) = n \mathcal{N} \omega = \frac{2 n \mathcal{N} \pi Z^2 e^2 a_0}{k_F (1 + 2 \pi a_0 k_F)^2} \frac{\cos 2 k_F b}{b^3},$$

$\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro.

Cette dernière relation permet une comparaison entre les valeurs calculées du coefficient enthalpique et les valeurs déduites des mesures d'enthalpie de mélange d'alliages liquides.

Dans le tableau II sont reportés les résultats obtenus pour les matrices Cu, Ag, Au, Cd, Zn, Al.

TABLEAU II

Soluté	$\eta_{\parallel}^{\parallel}$ calc. (kcal)	$\eta_{\parallel}^{\parallel}$ exp. (kcal)	Réf.
	Matrice Cu		
Al.......	50	6; 12	(13); (14)
Zn......	16,6	14	(14)
Ga......	50	28	(13); (15)
Ag......	0	— 3	(13)
In.......	50	30	(13)
Au......	0	11	(13)
Tl.......	50	— 4,8	(14)
	Matrice Ag		
Al.......	67	33; 20	(16); (14)
Cu......	0	19	(14)
Ga......	67	24	(16)
In.......	67	4	(16)
Au......	0	10	(14)
	Matrice Au		
Al.......	65	68; 34	(17); (14)
Cu......	0	5; 5	(17); (14)
Ga......	65	36	(17)
Ag......	0	6; 10	(17); (14)
In.......	65	32	(17)

Soluté	$\eta_{\parallel}^{\parallel}$ calc. (kcal)	$\eta_{\parallel}^{\parallel}$ exp. (kcal)	Réf.
	Matrice Zn		
Ga.....	— 4,2	— 7	(14)
Cd.....	0	— 4	(14)
In......	— 4,2	—18	(14)
Sn.....	—16,8	—24	(14)
Sb.....	—37,8	—37	(14)
	Matrice Cd		
Cu.....	— 3,9	— 4	(14)
Zn.....	0	— 5	(14)
Ga.....	— 3,9	—12	(14)
In......	— 3,9	— 8	(14)
Sn.....	—15,8	— 7	(14)
Sb.....	—35	—29; —11	(14); (16)
Au.....	— 3,9	— 8	(14)
Tl......	— 3,9	—13	(14)
Pb.....	—15,8	—15	(14)
Bi......	—35	—18	(14)
	Matrice Al		
Cu.....	—26	—12; —8	(18); (14)
Zn.....	— 6,6	— 5	(14)
Ga.....	0	— 2	(14)
Ge.....	— 6,6	+ 1	(14)
Ag.....	—26	—27,5; —20	(19)
Sn.....	— 6,6	—41,6; —22	(19); (14)
Au.....	—26	—29	(14)
Pb.....	— 6,6	—11	(14)

L'examen du tableau II montre une bonne concordance de signe entre les valeurs calculées et expérimentales. On peut ainsi affirmer qu'en général le signe de l'énergie de rapprochement soluté-soluté dépend des propriétés de la matrice métallique liquide. De plus les ordres de grandeurs sont à peu près respectés.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) J. FRIEDEL, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 153.
(2) A. BLANDIN, E. DANIEL et J. FRIEDEL, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 180.
(3) J. L. DEPLANTE, *Thèse d'État*, Paris, 1969.
(4) L. D. LUCAS, *Mém. scient. Rev. Métal.*, LXI, n° 1, 1964.
(5) E. GEBHARD, *Z. Metallkunde*, 42, 1951, p. 353.
(6) A. F. CRAWLEY, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 2237.
(7) E. S. LEVIN, G. D. AYUSHINA et P. V. GELD, *Teplofiz. Vysok. Temp.*, 6, n° 31, 1968, p. 432.

([8]) B. R. Orton, B. Shaw et G. I. Williams, *Act. Metal.*, 8, 1960, p. 177.
([9]) O. Pfannenschmid, *Z. Naturf.*, A 15, 1960, p. 603.
([10]) B. A. Dasannacharya, Q. O. Navarro, H. Ibarra, S. Chatraphorn et B. G. Lee, *Phys. Rev.*, 1968, p. 173-241.
([11]) C. Gamertsfelder, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 450.
([12]) H. Ruppersberg et H. J. Seemann, *Z. Naturf.*, A 20, 1965, p. 104.
([13]) K. Itagaki et A. Yazawa, *Nipp. Kinz. Gakk.*, 35, n° 4, 1971, p. 383-389.
([14]) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson et K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys.*
([15]) B. Predel et D. W. Stein, *Z. fur Naturforschung.*, 26, n° 4, 1971, p. 722.
([16]) K. Itagaki et A. Yazawa, *Nipp. Kinz. Gakk.*, 32, n° 12, 1968, p. 1297.
([17]) K. Itagaki et A. Yazawa, *Nipp. Kinz. Gakk.*, 35, n° 4, 1971, p. 389-394.
([18]) F. E. Wittig et E. Gehring, *Ber. Bunsenges.*, 70, 1960, p. 717-723.
([19]) J. C. Mathieu, B. Jounel, P. Desré et E. Bonnier, *Thermodynamics of Nuclear Materials*, 1967.

Laboratoire de Thermodynamique
et Physicochimie métallurgiques
associé au C. N. R. S.,
E. N. S. E. E. G.,
Domaine Universitaire,
38400 *Saint-Martin d'Hères,*
Isère.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Isomérie des 11- et 12-tungstosilicates et germanates.* Note (*) de MM. **Pierre Souchay**, **André Tézé** et **Gilbert Hervé** présentée par M. Georges Chaudron.

Pour la première fois, la façon d'obtenir à coup sûr chacun des isomères α ou β des ions 12-tungstosilicate et germanate est précisée. Il est montré qu'à chacun des ions de la série 12 correspond un ion (α ou β) de la série 11. Les principales propriétés et conditions d'isomérisation sont étudiées.

Les cas d'isomérie des 12-tungstohétéropolyanions ont été découverts par Marignac [1] en 1864 pour les 12-tungstosilicates (en abrégé SiW_{12}) et en 1883 par Klein [2] pour BW_{12}. Ces auteurs les différentièrent par leurs formes cristallines, estimant que leur comportement physicochimique en solution est pratiquement identique, ce que Souchay [3] confirma plus récemment. Cette particularité semblait les distinguer des isomères α et β des 12-molybdohétéropolyanions, nettement différentiables [[4], [5], [6]].

En ce qui concerne SiW_{12}, malgré une étude précise de Copeaux [7], il n'était pas possible d'obtenir quantitativement chaque isomère (l'un se formant en quantité beaucoup plus grande que l'autre) ni de les identifier en solution. Nous décrivons ici les conditions permettant d'y parvenir ainsi que pour les tungstogermanates dont une seule forme était décrite jusqu'ici. La forme la plus courante est notée α.

Circonstances de formation de chaque isomère.

a. Il semble que ce soit la nature de l'espèce tungstique réagissante qui conditionne la formation de chaque isomère :

$$\text{hétéroélément} + WO_4^{=} \xrightarrow{\text{acidification}} \text{isomère } \alpha \text{ (série 11 ou 12)}$$

$$WO_4^{=} \xrightarrow{\text{acidification}} HW_6O_{21}^{5-} \xrightarrow[\text{puis acidification}]{\text{hétéroélément}} \text{isomère } \beta \text{ (série 11 ou 12).}$$

Dans le second cas, l'acidification ménagée du tungstate forme d'abord le paratungstate A et ce n'est qu'après adjonction de l'hétéroélement à ce dernier que se forme, par acidification plus poussée, l'isomère β (série 11 ou 12 selon le degré d'acidification).

Dans le premier cas, l'acidification progressive du mélange $WO_4^{=}$ + hétéroélément donne d'abord le tungstosilicate de la série 11 (SiW_{11} α) et non le paratungstate A. Il a en effet été démontré [8] que les anions SiW_{11} et PW_{11} sont stables à des pH plus élevés que le paratungstate A. En continuant l'addition d'acide, on aboutit à SiW_{12} β.

b. En pratique, l'obtention de chaque isomère (11 ou 12) est conditionnée par sa stabilité dans les conditions expérimentales utilisées (pH, température, durée de la préparation), stabilité variable avec la nature de l'hétéroélément. Ainsi GeW_{11} β, GeW_{12} β et SiW_{11} β doivent être

préparés à température ordinaire. Par contre, $SiW_{12}\beta$ peut être obtenu également à chaud. Le sel de potassium correspondant, qui se dépose en cristaux hexagonaux jaune pâle, apparaît comme étant l'isomère « 12-tungstosilicique » obtenu avec un faible rendement par Marignac [1].

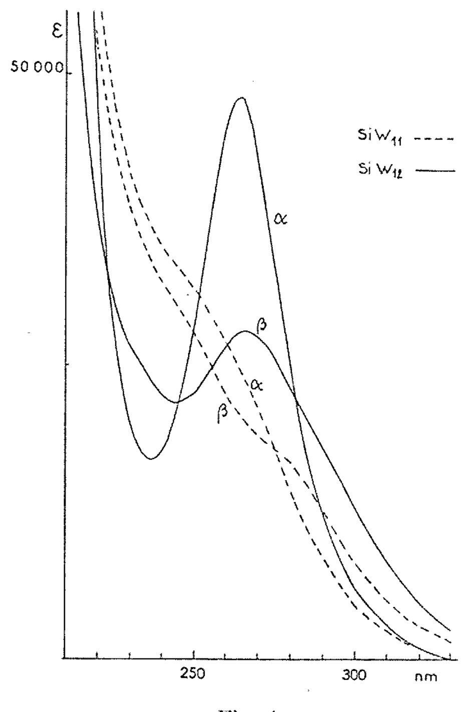


Fig. 1

Caractéristiques physicochimiques. — Les titrages protométriques montrent que les deux isomères ont la même formule : $XW_{12}O_{40}^{4-}$ ou $XW_{11}O_{39}^{8-}$ pour les anions; de même, $SiW_{11}\beta$ a, comme $SiW_{11}\alpha$, deux acidités faibles de pK très voisins (environ 3,6).

Les spectres d'absorption des isomères tungstosiliciques (*fig.* 1) ont la même allure. Les polarogrammes (*fig.* 2) sont plus différents qu'on ne l'a prétendu tout d'abord [3] et montrent le caractère plus réductible des isomères β; ils permettent d'étudier les transformations auxquelles participent ces composés.

Relations entre les séries 11 β et 12 β. — Elles sont identiques à celles démontrées pour les isomères α [8]. Ainsi, $XW_{12}\beta$ (X = Si ou Ge) subit une décomposition basique en $XW_{11}\beta$, ce dernier se décomposant à son tour, à pH plus élevé en espèces constituantes. Inversement $XW_{11}\beta$ se transforme lentement en $XW_{12}\beta$ en milieu acide, la réaction étant instantanée en présence de tungstate.

Ainsi, à chaque composé de la série 12 correspond une espèce de la série 11, alors qu'on a souvent pensé qu'aux deux isomères α et β ne correspondait qu'une seule série 11.

STABILITÉS RELATIVES DES ISOMÈRES. — Les transformations précédentes peuvent être perturbées par l'instabilité d'une des espèces en présence. D'une manière générale, les formes α sont les plus stables, la

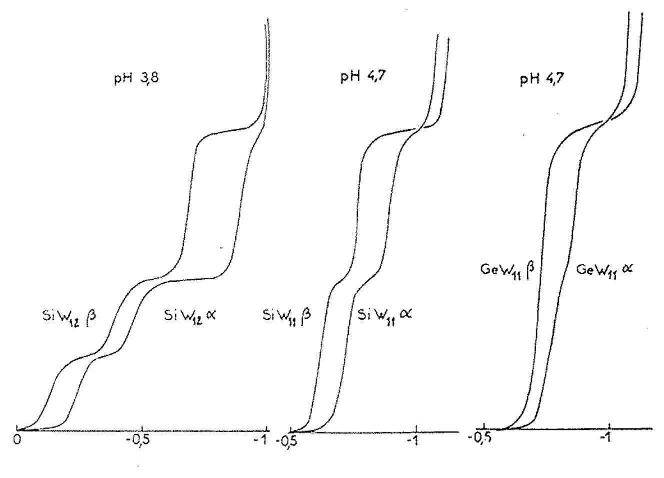


Fig. 2

vitesse d'isomérisation $\beta \rightarrow \alpha$ dépendant de plusieurs facteurs, en particulier pH, température, nature de l'hétéroélement.

L'isomérisation $XW_{12}\,\beta \rightarrow XW_{12}\,\alpha$ est extrêmement lente, même à l'ébullition, avec Si; elle est rapide à chaud avec Ge. L'isomérisation $XW_{11}\,\beta \rightarrow XW_{11}\,\alpha$ est lente à température ordinaire, avec Si comme avec Ge (environ 50 % en 24 h). Avec SiW_{11}, lorsqu'elle est étudiée à une température voisine de 0°C, une analyse polarographique attentive montre l'existence d'une espèce intermédiaire qui, comme l'espèce initiale, donne $SiW_{12}\,\beta$ par addition d'acide et de tungstate. La hauteur totale du polarogramme restant rigoureusement constante, il s'agit vraisemblablement d'un nouvel isomère de SiW_{11}, noté $SiW_{11}\,\beta_B$ (aucun composé correspondant n'a pu encore être isolé). Dans cette hypothèse, l'isomérisation s'écrit $SiW_{11}\,\beta \rightarrow SiW_{11}\,\beta_B \rightarrow SiW_{11}\,\alpha$. Une analyse géométrique des possibilités d'isomérie [*cf.* Baker (⁹)] montre que si un seul composé $SiW_{11}\,\alpha$ dérive de la structure de Keggin de $SiW_{12}\,\alpha$, plusieurs composés 11-tungstiques peuvent correspondre à une structure 12-tungstique moins symétrique.

ISOMÉRIE DES 1-MÉTALLI-11-TUNGSTOHÉTÉROPOLYANIONS. — L'action des métaux de transition sur les isomères de XW_{11} conduit à des hétéropolyanions mixtes $XW_{11}M\,\alpha$ et β. Lorsque l'élément métallique est électroactif (Fe^{3+}, Cu^{2+}), son potentiel de réduction est le même pour les

deux isomères ([10]). De même, les bandes d'absorption lumineuse liées à la présence du métal sont identiques. Aucune réaction d'isomérisation n'a été observée avec ces composés.

ISOMÉRIE DES DÉRIVÉS RÉDUITS. — La réduction de SiW_{12} et β GeW_{12} β conduit successivement aux dérivés réduits à 1,2 et 4 e^- (notées respectivement I_{12}^{β}, puis II_{12}^{β} et IV_{12}^{β}). Le composé III_{12}^{β} est obtenu en milieu basique.

La réduction de SiW_{11} β et GeW_{11} β conduit à II_{11}^{β} puis IV_{11}^{β}. Il en est de même pour les composés mixtes $XW_{11}M$ β. Dans tous les cas, les systèmes redox sont rapides. L'ensemble de ces résultats indique une stabilité plus grande des dérivés réduits β par rapport à leurs homologues α [([11]), ([12])].

(*) Séance du 16 octobre 1972.

([1]) MARIGNAC, *Ann. Chim.*, 3, 1864, p. 5.
([2]) KLEIN, *Ann. Chim.*, 5, n° 28, 1883, p. 350.
([3]) SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, n° 18, p. 365.
([4]) STRICKLAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 862.
([5]) MASSART, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 507.
([6]) FRUCHART, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1571.
([7]) COPEAUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1908, p. 101.
([8]) SOUCHAY, *Ann. Chim.*, 20, 1945, p. 73; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 122.
([9]) BAKER et FIGGIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 3794.
([10]) TÈZE et SOUCHAY, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 539.
([11]) SOUCHAY et TÈZE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 804.
([12]) HERVÉ, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 187, 219 et 337.

Laboratoire de Chimie IV,
Laboratoire associé au C. N. R. S
n° 146,
Université de Paris VI,
8, rue Cuvier,
75005 Paris.

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline et conformation du tosylate du diméthyl-1.8 benzo-[2.7] bicyclo-[3.2.1] octène-2 ol-12.* Note (*) de MM. **Alain Courtois, Jean Protas, M. Soubeï Mourad** et **Paul Caubère**, présentée par M. Jean Wyart.

Le tosylate du diméthyl-1.8 benzo-[2.7] bicyclo-[3.2.1] octène-2 ol-12 cristallise dans le système monoclinique avec $a = 11{,}736$ Å, $b = 20{,}432$ Å, $c = 7{,}834$ Å, $\beta = 100°$ et le groupe spatial Ic. La structure cristalline a été résolue à l'aide d'une méthode directe de détermination des phases. Le facteur résiduel est égal à 0,051.

Lorsqu'on traite, par l'acide paratoluène sulfonique dans le benzène à reflux, les tricyclo-[6.4.0.$0^{2.7}$] triène ols-1, on obtient en règle générale des carbures éthyléniques ([1]). Par contre, dans les mêmes conditions, le diméthyl-8.12 tricyclo-[6.4.0.$0^{2.7}$] triène ol-1 conduit à un tosylate. Bien que l'étude des spectres, notamment ultraviolet, soit compatible avec la présence d'un système tricyclique possédant le motif benzocyclobutène [([1]), ([2]), ([3])], cette réaction inhabituelle nous a incités à entre-

Tableau I

Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

(La déviation standard $10^4\,\sigma$ sur les coordonnées figure entre parenthèses)

Atomes	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
S.......	4 694 (2)	2 631 (1)	1 977 (3)	54	23	143	4	29	3
CP (1)...	3 767 (6)	3 314 (3)	1 852 (9)	49	16	155	18	—16	13
CP (2)...	2 861 (7)	3 319 (4)	2 816 (12)	54	19	176	35	60	5
CP (3)...	2 152 (7)	3 861 (4)	2 686 (13)	75	23	186	7	36	7
CP (4)...	2 322 (6)	4 396 (4)	1 665 (10)	74	23	182	7	—1	— 9
CP (5)...	3 237 (8)	4 372 (4)	693 (15)	96	25	179	— 8	18	— 9
CP (6)...	3 973 (7)	3 827 (4)	810 (13)	88	27	182	—21	55	— 9
CS......	1 587 (7)	5 005 (5)	1 533 (12)	107	28	223	8	—64	27
O (1)...	4 283 (4)	2 257 (2)	201 (6)	71	21	125	0	56	5
O (2)...	5 833 (5)	2 850 (3)	1 848 (9)	58	39	257	—22	34	19
O (3)...	4 518 (6)	2 218 (2)	3 410 (9)	117	30	137	— 9	47	—12
C (1)...	2 529 (6)	2 063 (3)	8 011 (10)	56	13	93	35	2	5
C (2)...	1676 (6)	1 511 (4)	7 837 (11)	83	27	130	—20	53	— 6
C (3)...	606 (7)	1 453 (4)	6 696 (10)	89	28	149	—14	25	—11
C (4)...	14 (8)	864 (5)	6 708 (13)	93	36	236	— 8	—22	—11
C (5)...	437 (7)	351 (5)	7 811 (14)	78	31	203	20	15	2
C (6)...	1 502 (7)	416 (4)	8 941 (11)	106	29	153	—25	18	1
C (7)...	2 097 (6)	1 000 (3)	8 912 (10)	64	17	122	— 5	28	— 7
C (8)...	3 304 (6)	1 172 (4)	9 909 (8)	55	18	124	17	15	5
C (9)...	4 224 (7)	988 (4)	8 815 (12)	73	23	171	1	46	— 3
C (10)...	3 884 (7)	1 229 (5)	6 902 (11)	86	29	170	13	108	— 5
C (11)...	3 411 (7)	1 930 (4)	6 766 (10)	101	25	149	— 8	84	— 1
C (12)...	3 162 (6)	1 923 (3)	9 877 (8)	34	18	135	24	39	0
C (13)...	2 029 (10)	2 758 (4)	7 764 (19)	113	24	230	— 9	—16	2
C (14)...	3 562 (9)	871 (4)	1 721 (13)	85	25	196	14	—29	9

prendre la détermination de la structure cristalline afin de préciser la structure moléculaire du composé obtenu. Le paragraphe suivant résume l'étude expérimentale.

Le groupe spatial est Ic ($Z = 4$), les paramètres cristallins : $a = 11{,}736$, $b = 20{,}432$, $c = 7{,}834$ Å, $\beta = 100°$ ($V = 1850$ Å^3, $d_c = 1{,}22$ g/cm^3). L'en-

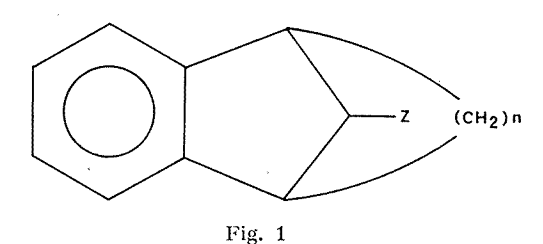


Fig. 1

registrement a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique à trois cercles (rayonnement : CuK_α; 1288 réflexions observées). Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz-polarisation. La structure a été déterminée par une méthode directe de calcul des phases [(4), (5), (6)]. Le facteur résiduel final, portant sur la totalité de la molécule, y compris les atomes d'hydrogène, est $R = 0{,}051$ (tableaux I et II).

TABLEAU II

Atomes d'hydrogène.
Coordonnées fractionnaires ($\times 10^3$) *et facteur d'agitation thermique isotrope*

Atomes	x	y	z	B_j	Atomes	x	y	z	B_j
HP (2).....	272	291	362	4.45	H (111).....	414	226	709	4.64
HP (3).....	145	388	341	4.85	H (112).....	301	203	545	4.64
HP (5).....	336	478	985	5.11	H (12).....	266	209	81	3.05
HP (6).....	469	382	11	5.05	H (131).....	150	278	645	6.29
H (3).....	27	185	584	5.12	H (132).....	270	310	780	6.29
H (4).....	—81	80	580	7.31	H (133).....	125	280	880	6.29
H (5).....	— 7	—10	776	6.58	H (141).....	345	29	170	5.78
H (6).....	184	2	982	4.95	H (142).....	302	100	225	5.78
H (91).....	503	120	938	4.63	H (143).....	450	105	230	5.78
H (92).....	432	46	882	4.63	HCS (1).....	120	475	200	6.92
H (101).....	464	120	628	5.47	HCS (2).....	210	550	190	6.92
H (102).....	323	91	621	5.47	HCS (3).....	90	506	35	6.92

Le modèle moléculaire réalisé à partir de ces résultats montre que le composé obtenu dans la réaction indiquée est le tosylate du diméthyl-1.8 benzo-[2.7] bicyclo-[3.2.1] octène-2 ol-12. Ce composé appartient à une série que l'on peut schématiser par la figure 1 (avec $n = 3$). Les structures cristallines des molécules analogues avec $n = 1$ et 2 ont déjà été étudiées [(7), (8)].

La figure 2, projection de la molécule sur le plan du noyau benzénique C (2)...C (7) indique les valeurs des distances interatomiques en angströms et les valeurs, en degrés, des angles du cycle à cinq atomes de carbone. Les déviations standard sur les distances sont de l'ordre de 0,006 Å quand interviennent les atomes S, O (1), O (2), O (3) et de l'ordre de 0,012 Å pour les distances entre atomes de carbone. Les déviations standard sur les angles sont de l'ordre de 0,8°.

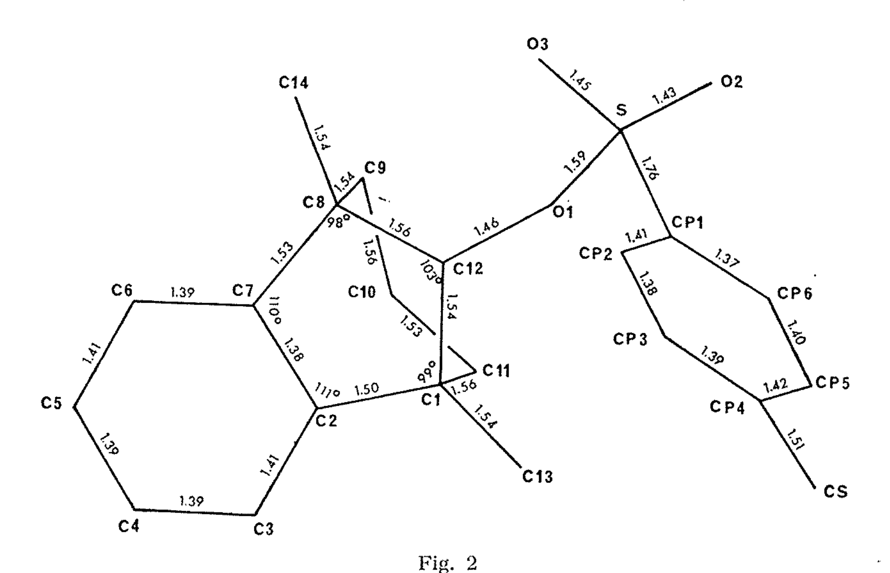


Fig. 2

Le noyau benzénique C (2)...C (7) est plan à 0,006 Å près. Les atomes C (1) et C (8) sont légèrement hors de ce plan (0,09 et 0,11 Å). Ce fait, également signalé dans le cas du composé analogue avec $n = 2$ [8], montre que l'hybridation de l'orbitale σ en C (2) et C (7) a un caractère p plus marqué que l'hybridation sp^2 normale. L'atome C (12) se trouve à 0,68 Å du plan moyen des atomes C (1), C (2), C (7), C (8) (à ± 0,002 Å), donnant au cycle à cinq atomes de carbone une forme enveloppe. Si on excepte le groupement tosylate, la molécule possède la symétrie m qui est illustrée par la figure 2. Les résultats concernant le groupement tosylate sont en bon accord avec ceux d'études antérieures [[8], [9]].

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) P. Caubère, N. Derozier et B. Loubinoux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 302.
(2) P. G. Gassman et H. P. Benecke, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1089.
(3) L. Bell et G. Descotes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2617.
(4) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 91.
(5) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 274.

(6) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A 27, 1971, p. 368.
(7) T. Tsukuda, T. Sato, M. Shiro, Y. Hata, H. Tanida et H. Koyama, *Abstracts of the 21 st Annual Meeting of the Chemical Society of Japan*, Osaka, 1968, Séries 1, p. 182.
(8) T. Sato, M. Shiro et H. Koyama, *J. Chem. Soc.*, B, 1968, p. 935.
(9) V. J. James et J. F. Mc Connell, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 5475.

A. C. et J. P. :
Laboratoire de Cristallographie,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.;
M. S. M. et P. C. :
Laboratoire de Chimie Organique I,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 72,
54000 *Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les paramètres cristallographiques des hématites alumineuses.* Note (*) de MM. **Guy Périnet** et **Raymond Lafont**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les paramètres a et c diminuent régulièrement avec le taux d'alumine substituée, mais moins que ne le prévoit la loi de Végard. Pour la solution solide limite, de teneur molaire en alumine 23,6 %, nous avons obtenu

$$a = 4,9806 \pm 0,0002 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c = 13,568 \pm 0,002 \text{ Å}.$$

A la suite des travaux de Chaudron et Forestier (1925) ([1]) sur les oxydes mixtes Fe_2O_3-Al_2O_3, un grand nombre de chercheurs ont étudié ces solutions solides et ont tous constaté la faible miscibilité des deux oxydes, seuls les termes extrêmes pouvant contenir quelques pour cent de l'autre composante. En ne considérant que la seule série de produits correspondant à l'hématite alumineuse on note dans la littérature une certaine divergence à la fois dans la valeur des paramètres cristallographiques et dans l'estimation de la teneur maximale en alumine (même pour l'hématite pure), ainsi que le montre le tableau suivant.

Paramètres de l'hématite alumineuse

Auteurs	Alumine substituée (mol %)	Système hexagonal a (Å)	c (Å)	Système rhomboédrique l (Å)	α
Pouillard (1950) ([2])	Hématite	–	–	5,41	55°17′
	10	–	–	5,39	55 30
Caillère et coll. (1962) ([3])	Hématite	5,0345	13,749	–	–
	11	5,027	–	–	–
Shirane et coll. (1962) ([4])	Hématite	–	–	5,426	55°17′
	23	–	–	5,392	55 22
Aravindakshan et coll. (1962) ([5])	Hématite	5,0317	13,737	5,4228	55 17
Kastalsky et coll. (1968) ([6])	Hématite	5,0340 ±0,0007	13,752 ±0,003	–	–

Il nous a donc paru utile de reprendre cette question, l'hématite alumineuse présentant un intérêt certain puisqu'on l'a décelée dans certaines formations géologiques.

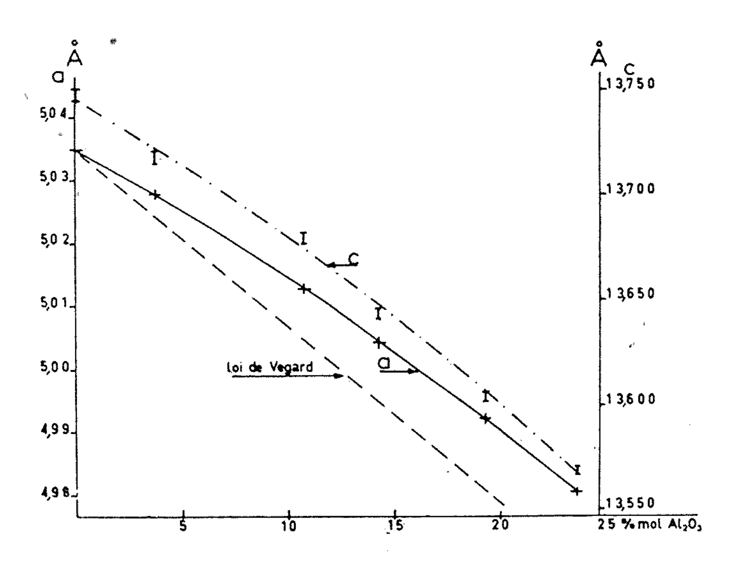
Préparation des produits. — Nous avons utilisé le procédé maintenant très classique d'obtention des solutions solides par coprécipitation des hydroxydes; nous avons choisi les chlorures ferriques et d'aluminium.

Les coprécipités étaient calcinés au four électrique à des températures s'échelonnant de 1000 à 1350°C.

ANALYSE CHIMIQUE. — Le fer a été dosé par absorption atomique avec attaque chloronitrique [Pinta (1971) (7)].

— Pour l'aluminium on a eu recours à la colorimétrie avec la méthode de l'oxinate, suivant le mode opératoire indiqué par Charlot (1966) (8).

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Elle a été réalisée avec un diffractomètre « Philips » avec anode cobalt, en utilisant également une chambre cylindrique de 360 mm de circonférence et la chambre à monochromateur « Nonius » deux fois plus dispersive.



Paramètres de l'hématite alumineuse

— Pour contrôler la dissolution complète de l'alumine nous avons considéré la raie en retour (13.**10**), intense et très sensible à une faible variation de teneur en alumine (dans ce travail il s'agit toujours du système hexagonal permettant des calculs beaucoup plus simples). La technique opératoire était la suivante : pour un produit donné, après analyse chimique, le coprécipité était calciné à température régulièrement croissante jusqu'à ce que le diamètre de la raie (13.**10**) ne diminue plus. Parallèlement la chambre Nonius (commode pour déceler de faibles traces) était utilisée pour un deuxième contrôle (important surtout pour la solution solide limite) : on vérifiait que le corindon présent en faible teneur diminuait graduellement pour disparaître à la température optimale. On a constaté en effet que, pour un précipité donné, l'hématite s'enrichissait graduel-

lement en alumine à mesure de la montée en température. Un phénomène analogue avait été signalé par Rousset et Paris (1967) ([9]) pour le système Fe_2O_3-Cr_2O_3.

— Pour l'évaluation des paramètres nous avons choisi la raie (14.0) permettant d'obtenir directement a; quant à c il est impossible de l'évaluer directement et nous avons utilisé la même raie en retour que ci-dessus (13.**10**) et il en résulte que la précision obtenue sur c est plus faible.

— Pour les deux raies on a employé comme étalon interne du silicium « Koch-Light » très pur (à 6 neuf), le plan (13.**10**) étant mesuré avec la chambre à film et le plan (14.0) avec le diffractomètre.

Résultats. — 1° La limite de solubilité de l'alumine a été trouvée égale à 23,6 %; elle est très proche de la valeur donnée par Shirane et coll. (1962) ([4]), 23 %.

La température nécessaire de calcination du précipité est 1320°C ± 5°. Cela correspond aux 1318°C indiqués par Muan et Gee (1956) ([10]) comme température limite de stabilité pour les solutions solides hexagonales.

2° Pour les paramètres cristallographiques nous avons obtenu les valeurs suivantes :

	Système hexagonal	Système rhomboédrique
Hématite	$a = 5{,}0347 \pm 0{,}0002$ $c = 13{,}746 \pm 0{,}002$	$l = 5{,}426 \pm 0{,}001$ $\alpha = 55°17'$
Hématite substituée à 23,6 %	$a = 4{,}9806 \pm 0{,}0002$ $c = 13{,}568 \pm 0{,}002$	$l = 5{,}359 \pm 0{,}001$ $\alpha = 55°22'$

Ces chiffres sont extrêmement voisins de ceux de Shirane et coll. (1962) ([4]) d'une part, de ceux de Kastalsky et coll. (1968) ([6]) d'autre part.

3° La figure ci-dessus montre que, s'il existe une corrélation assez grossière entre la teneur en alumine et le paramètre c, par contre les points expérimentaux correspondant à a se placent parfaitement sur une courbe continue. Sans lissage préalable il a été possible de constater qu'il s'agit d'une branche de parabole d'équation $\Delta a = 0{,}022\, x^2 + 1{,}82\, x$ où Δa est la variation de a en millième d'angström et x la teneur en mol % d'alumine. On remarque que cette courbe s'écarte nettement de la loi de Végard. Ce fait et ces corrélations avaient déjà été signalés par Richards et White (1954) ([11]); Muan et Gee (1956) ([10]), Caillère et coll. (1953) ([3]) mais d'une manière beaucoup moins précise.

Ainsi les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'évaluer avec précision, par diffraction des rayons X, l'alumine substituée dans une hématite.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

([1]) G. Chaudron et H. Forestier, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1264.
([2]) E. Pouillard, *Ann. Chim. Fr.*, 5, 1950, p. 164.

(3) S. Caillère, L. Gatineau et S. Hénin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3677.
(4) G. Shirane, D. Cox et S. Ruby, *Phys. Rev. U. S. A.*, 125, n° 4, 1962, p. 1158.
(5) C. Aravindakshan et S. Z. Ali, *J. Scient-ind. Res.*, B, 21, 1962, p. 316.
(6) V. Kastalsky et M. Westcott, *Aust. J. Chem.*, 21, 1968, p. 1016.
(7) M. Pinta, *Spectrométrie d'absorption atomique*, II, 1971, Masson, Paris, p. 368.
(8) G. Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique*, 1966, Masson, Paris, p. 586.
(9) A. Rousset et J. Paris, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3888.
(10) A. Muan et C. L. Gee, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 39, n° 6, 1956, p. 207.
(11) R. G. Richards et J. White, *Trans. Brit. Céram. Soc.*, 53, n° 4, 1954, p. 233.

Centre de Recherches physiques,
31, chemin Joseph-Aiguier,
13274 Marseille-Cedex 2,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Etude de la solubilité de l'azote dans le chrome de haute pureté dans le domaine de températures compris entre* 400 *et* 950°C. Note (*) de MM. **Daniel Prioux** et **Jean Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

La solubilité de l'azote dans le chrome de haute pureté est évaluée à partir des mesures de résistivité électrique à basse température d'échantillons nitrurés puis trempés. La variation de la concentration en azote, en fonction de la température, peut être représentée par la relation : log C % en poids = — (5 850/T) + 3 dans l'intervalle de températures compris entre 400 et 950°C.

L'influence de l'azote sur les propriétés mécaniques du chrome a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Cependant, les résultats obtenus ne sont pas concordants. Certains auteurs indiquent que la température

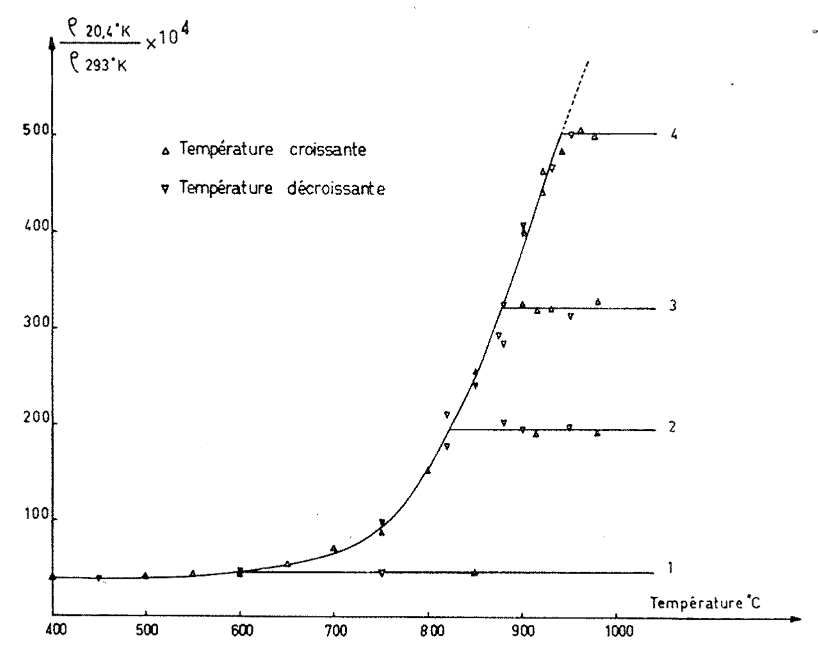


Fig. 1. — Variation du rapport de résistivité $R_{II} = \rho_{20,4\,K}/\rho_{293\,K}$ des échantillons de chrome en fonction de la température de trempe.

(1) chrome de zone fondue; (2) chrome de zone fondue nitruré à 800°C; (3) chrome de zone fondue nitruré à 850°C; (4) chrome de zone fondue nitruré à 900°C.

de transition ductile-fragile est plus élevée pour le métal trempé que pour le métal refroidi lentement [1], tandis que d'autres montrent que c'est à l'état précipité que l'azote a l'effet le plus néfaste sur la ductilité du

chrome [2]. Afin de préciser les traitements thermiques convenables pour mettre l'azote en insertion ou sous forme de nitrure, nous nous sommes proposés de déterminer la solubilité de l'azote dans le chrome, dans l'intervalle de températures compris entre 400 et 950°C. En effet dans ce domaine,

TABLEAU

Teneur en azote et rapport de résistivité R_H *des échantillons de chrome*

échantillons	température de mise en solution solide de l'azote	teneur moyenne en azote (10^{-6})	rapport de résistivité R_H maximum
1 Cr zone fondue recristallisé	600°C	≤ 10	$45 . 10^{-4}$
2 Cr nitruré à 800°C	825°C	55 ± 7	195.10^{-4}
3 Cr nitruré à 850°C	880°C	80 ± 10	320.10^{-4}
4 Cr nitruré à 900°C	940°C	136 ± 16	503.10^{-4}

les déterminations sont peu nombreuses [3] et ne sont pas en accord avec celles effectuées à plus hautes températures [[4], [5], [6]].

Dans cette étude, nous avons utilisé la variation du rapport de résistivité électrique $R_H = \rho_{20,4\,K}/\rho_{293\,K}$ en fonction de la teneur en azote d'alliages chrome-azote. Afin d'éviter tout phénomène secondaire dû à la présence d'éléments étrangers, nous avons utilisé un métal de haute pureté préparé par fusion de zone et par traitement thermique [7] (Fe = 1,6, Ni = 1,75, Cu = 0,13, C = 15, N $\leq$ 10, O = 3, en 10^{-6} en poids). Les plaquettes de chrome (50×5×1 mm), laminées et recristallisées sont couvertes d'une pellicule de nitrure par maintien de 2 h à la température de nitruration dans un mélange hydrogène-azote à 5 %. Les échantillons ainsi traités sont ensuite introduits dans une enceinte où l'on fait un vide voisin de 10^{-7} Torr. L'enceinte est alors isolée du groupe de pompage et les plaquettes de chrome sont chauffées 50 h à la température de nitruration. La pression partielle d'azote pendant le recuit correspond à la pression de dissociation du nitrure à cette température [8]. La pellicule de nitrure est ensuite éliminée par abrasion et les échantillons obtenus sont soumis à une série de recuits isochrones de 30 mn, sous vide primaire à des températures croissantes puis décroissantes.

Tous les recuits sont suivis d'une trempe dans du mercure maintenu à 0°C et la valeur du rapport de résistivité électrique R_{II} est mesurée après chaque traitement.

La figure 1 montre la variation de ce rapport en fonction de la température, pour le métal pur et pour des échantillons nitrurés à 800, 850

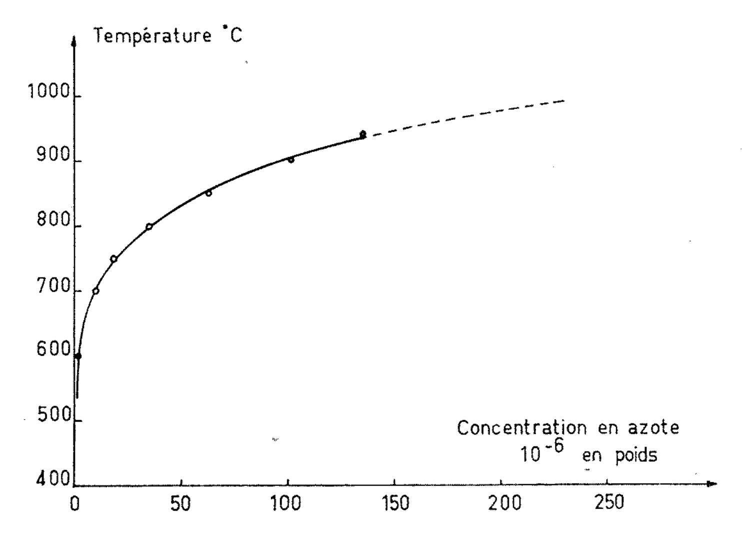


Fig. 2. — Variation de la solubilité de l'azote dans le chrome en fonction de la température.

et 900°C. Lorsque la température de trempe augmente, la quantité d'azote en solution solide est plus importante et le rapport R_{II} est plus grand. La courbe obtenue traduit la variation de la solubilité de l'azote dans le chrome en fonction de la température. Les valeurs de R_{II} sont identiques, que la série de recuits soit effectuée à températures croissantes ou décroissantes.

Lorsque tout l'élément d'addition est en solution solide le rapport R_{II} devient constant. Pour tous les échantillons étudiés, ce palier est observé à des températures supérieures aux températures de nitruration. Ceci traduit une sursaturation en azote, qui peut être attribuée, soit à une précipitation interne autour de défauts, soit à une concentration plus importante aux joints des grains.

Les teneurs en azote des alliages ont été déterminées par la méthode de Kjeldahl. Les résultats de dosage, ainsi que les rapports de résistivité obtenus sur les paliers sont reportés dans le tableau. Ces valeurs permettent d'évaluer le coefficient d'influence de l'azote en insertion sur R_{II} à $3,54.10^{-4}$ par partie par million en poids, et le rapport de résistivité du métal totalement exempt d'azote à 30.10^{-4}.

En utilisant ces résultats, ainsi que la courbe présentée sur la figure 1, nous avons tracé la courbe de solubilité de l'azote dans le chrome (*fig.* 2). Cette courbe peut être représentée par une relation de la forme

$$\log_{10} C = -\frac{5\,850}{T} + 3, \tag{1}$$

où C est la concentration en azote exprimée en % en poids et T la température absolue. Cette expression est valable dans le domaine de températures compris entre 400 et 950°C.

Dans ce domaine les résultats sont supérieurs à ceux de Klein et Clauer obtenus par frottement intérieur ([3]). Cette différence peut être attribuée au fait que le pic de Snoek relatif à l'azote dans le chrome est observé vers 160°C pour une fréquence de 1 Hz alors que cet élément commence à précipiter dès que la température atteint 125°C ([9]). Une partie de l'azote maintenue en solution solide lors de la trempe, peut donc échapper à la mesure.

Les valeurs obtenues à partir de la relation (1) pour des températures de 1000 ou 1050°C, sont comparables à celles trouvées dans les travaux antérieurs [([4]), ([5]), ([6])].

(*) Séance du 16 octobre 1972.

([1]) B. C. Allen, D. J. Maykuth et R. I. Jaffee, *Trans. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 724.
([2]) A. Gilbert et M. J. Klein, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 541.
([3]) M. J. Klein et A. H. Clauer, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 1771.
([4]) A. U. Seybolt et R. A. Oriani, *Trans. A. I. M. E.*, 206, 1956, p. 556.
([5]) D. Caplan, M. J. Frazer et A. A. Burr, *Ductile Chromium A. M. Soc. Metals*, 1957, p. 196.
([6]) T. Mills, *J. Less Com. Metals*, 23, 1971, p. 317.
([7]) J. Bigot, *Ann. Chim.*, 5, 1970, p. 397.
([8]) T. Mills, *J. Less Comm. Metals*, 22, 1970, p. 373.
([9]) C. W. Weaver, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 1151.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de quelques nouveaux dérivés chlorés et nitrés du benzo-[b] sélénophène*. Note (*) de MM. **Gilbert Kirsch** et **Paul Cagniant**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent la synthèse de quelques nouvelles sélénoaurones, bactéricides potentiels. La condensation d'aldéhydes benzéniques et hétérocycliques, nitrés ou non, avec le dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[b] sélénophène et ses dérivés 5-méthylé et 5-chloré a été ainsi réalisée.

Nous avons récemment indiqué que la préparation des sélénoaurones, dérivés arylméthyléniques du dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[b] sélénophène (1) se faisait facilement par condensation de ce dernier composé avec les aryladéhydes (éthanol-HCl).

Dans la série benzo-[b] furannique certaines aurones obtenues à partir du formyl-2 nitro-5 furanne et des dérivés du dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[b] furanne possèdent des propriétés bactéricides prononcées (2).

R_5 — OCOCH$_3$ — Se — R_2

(I) $R_2 = H$, $R_5 = Cl$ (II) $R_2 = CH_3$, $R_5 = Cl$

Fig. 1

En vue de tester les propriétés biologiques éventuelles de leurs analogues séléniés, nous avons effectué la synthèse du chloro-5 dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[b] sélénophène (III) à partir de l'acide chloro-5 amino-2 benzoïque. Cet acide est facilement transformé en chloro-5 carboxy-2 phényl-sélénoacétique (3) que l'on cyclise en acétoxy-3 chloro-5 benzo-[b] sélénophène (I) par chauffage avec le mélange anhydride acétique-acétate de sodium anhydre. (I) est ensuite converti en le dérivé oxo-3 attendu (III) par hydrolyse acide.

De même à partir de l'acide chloro-5 carboxy-2 α-phénylsélénopropionique (3) nous accédons successivement à l'acétate énolique homologue (II) puis au dérivé oxo-3 correspondant (IV).

Par condensation du dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[b] sélénophène, de ses dérivés méthylé en -5 (4) et chloré en -5 (III) avec les aldéhydes benzoïque, vératrique, *p*-nitrobenzoïque et nitro-5 furfurylique-2 nous obtenons respectivement les dérivés arylméthyléniques ci-après : le dérivé benzyli-

dénique du dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[*b*] sélénophène déjà décrit (I) et les sélénoaurones nouvelles [(V) à (XV)].

La condensation de l'aldéhyde o-toluïque avec le dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[*b*] sélénophène et son dérivé 5-méthylé conduit aux séléno-

R_5 O Se R_2

(III) $R_2 = H$, $R_5 = Cl$ (IV) $R_2 = CH_3$, $R_5 = Cl$

$R_2 = {=}CH-$

(V) $R_5 = CH_3$ (VI) $R_5 = Cl$

$R_2 = {=}CH-$ $O-CH_3$ $O-CH_3$

(VII) $R_5 = H$ (VIII) $R_5 = CH_3$ (IX) $R_5 = Cl$

$R_2 = {=}CH-$ NO_2

(X) $R_5 = H$ (XI) $R_5 = CH_3$ (XII) $R_5 = Cl$

$R_2 = {=}CH-$ O NO_2

(XIII) $R_5 = H$ (XIV) $R_5 = CH_3$ (XV) $R_5 = Cl$

H_3C $R_2 = {=}CH-$

(XVI) $R_5 = H$ (XVII) $R_5 = CH_3$

Fig. 2

aurones (XVI) et (XVII) dont la cyclodéshydratation thermique est en cours d'étude.

La réduction au moyen de $NaBH_4$ en solution alcoolique du chloro-5 dihydro-2.3 oxo-3 benzo-[*b*] sélénophène (III) [et de son dérivé méthylé en -2 (IV)] conduit au chloro-5 dihydro-2.3 hydroxy-3 benzo-[*b*] sélénophène (XVIII) [et à son dérivé méthylé en -2 (XIX)]. Par déshydra-

tation acidocatalysée des dérivés (XVIII) et (XIX) on accède au chloro-5 benzo-[b] sélénophène (XX) et à son dérivé méthylé en -2 (XXI).

La réaction de (IV) avec l'iodure de méthylmagnésium en excès donne, après déshydratation par simple distillation, le chloro-5 diméthyl-2.3 benzo-[b] sélénophène (XXII), avec 71 % de rendement.

(XVIII) $R_2 = H$, $R_5 = Cl$
(XIX) $R_2 = CH_3$, $R_5 = Cl$

(XX) $R_2 = H$, $R_5 = Cl$
(XXI) $R_2 = CH_3$, $R_5 = Cl$

La structure des composés (I), (II), (III), (IV), (XX), (XXI) et (XXII) a été vérifiée analytiquement et par spectrographie ultraviolette et de RMN.

(XXII)

Description des composés nouveaux préparés :

(I) $C_{10}H_7ClO_2Se$, $É_{0,4}$ 136°, paillettes incolores (alcool méthylique), F 90°.

(II) $C_{11}H_9ClO_2Se$, $É_{1,4}$ 160°, paillettes incolores (alcool), F 95°.

(III) C_8H_5ClOSe, $É_1$ 134°, aiguilles jaune pâle (alcool méthylique), F 110°.

(IV) C_9H_7ClOSe, $É_1$ 140°, huile jaune pâle, d_4^{20} 1,5930, n_D^{20} 1,6540.

(V) $C_{15}H_9ClOSe$, paillettes brun-jaune (alcool), F 154°.

(VI) $C_{15}H_9ClOSe$, paillettes brun-jaune (alcool), F 157°.

(VIII) $C_{18}H_{16}O_3Se$, paillettes brun-jaune (alcool), F 154°.

(IX) $C_{17}H_{13}ClO_3Se$, paillettes brunes (alcool), F 177°.

(X) $C_{15}H_9O_3SeN$, aiguilles rouge sang (alcool), F 240°.

(XI) $C_{16}H_{11}O_3NSe$, paillette rouge grenat (alcool), F 264°.

(XII) $C_{15}H_8ClO_3Se$, paillettes brunes (alcool), F 307°.

(XIII) $C_{13}H_7O_4SeN$, paillettes rouge foncé (alcool, benzène), F 222°.

(XIV) $C_{14}H_9OSeN$, paillettes rouge sang (alcool), F 253°.

(XV) $C_{13}H_6ClO_3Se$, paillettes rouge foncé (alcool), F 284°.

(XVI) $C_{16}H_{12}O_4Se$, paillettes jaune foncé (alcool), F 100°.

(XVII) $C_{17}H_{14}OSe$, paillettes jaune d'or (alcool), F 145°.

(XVIII) C_8H_7ClOSe, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 97°.

(XIX) C_9H_9ClOSe, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 83°.

(XX) C_8H_5ClSe, $É_{15}$ 135°, d_4^{20} 1,5566, n_D^{20} 1,6644 (en surfusion), paillettes incolores (alcool); F 49°; picrate $C_{14}H_8ClO_7SeN_3$, paillettes jaunes (alcool absolu), très instables, 85°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone, $C_{21}H_{10}ClO_7SeN_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F 145°.

(XXI) C_9H_7ClSe, $É_{16}$ 146°, paillettes incolores (alcool), F 110°; complexes avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{22}H_{12}ClO_7SeN_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F 150°; le picrate n'a pu être formé par mélange équimoléculaire des deux constituants dans l'alcool absolu).

(XXII) $C_{10}H_9ClSe$, $É_{20}$ 181°,5, paillettes incolores (alcool), F 83°, ne donnant pas de picrate ou de complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone, stables.

(*) Séance du 18 septembre 1972.

[1] P. Cagniant, G. Kirsch et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 711.

[2] S. Toyoshima et K. Shimada, Eisai Co, Brevet japonais n° 6.904.976, 1969, 3 pp.; *Chemical Abstracts*, 71, 1969, p. 13010 V.

[3] G. Kirsch, *Thèse de Doctorat d'État* (à paraître).

[4] P. Cagniant et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1394.

Université de Metz,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz,*
Moselle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroformylation de l'allylbenzène par le dicobaltoctacarbonyle.* Note (*) de MM. **Richard Lai** et **Eugène Ucciani**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydroformylation de l'allylbenzène par $Co_2(CO)_8$ conduit au propylbenzène et à trois aldéhydes isomères. En comparant l'allylbenzène d'une part avec d'autres α-oléfines (hexène-1 et allylcyclohexane), d'autre part avec son isomère conjugué (propénylbenzène), on peut mettre en évidence le rôle joué par le noyau aromatique dans l'orientation de la réaction. Les résultats obtenus reflètent à la fois une conversion rapide allylbenzène $\rightleftharpoons$ propénylbenzène et une activation inhabituelle du carbone en α du noyau.

Les recherches que nous poursuivons sur l'hydroformylation, les réactions apparentées et leurs applications à la synthèse organique [(1), (2), (3)], nous ont amenés à nous pencher sur le problème de l'environnement de la double liaison de l'oléfine, dont les effets sur l'orientation de la réaction n'ont jamais été examinés de façon méthodique.

Pour aborder cette étude, nous avons choisi le dicobaltoctacarbonyle, $Co_2(CO)_8$, comme précurseur catalytique et, comme oléfine, l'allylbenzène **1**, qui est isomère du propénylbenzène **2** précédemment étudié (2) :

$$C_6H_5-CH_2-CH=CH_2 \quad (\mathbf{1}), \qquad C_6H_5-CH=CH-CH_3 \quad (\mathbf{2})$$

Nous savons que **1** s'isomérise facilement en **2** par action de $Co_2(CO)_8$ (2). L'hydroformylation de **2** donne le propylbenzène **3** et trois aldéhydes isomères **4**, **5** et **6** :

$$C_6H_5-(CH_2)_3CH_3 \ (\mathbf{3}), \quad C_6H_5-CH(C_2H_5)-CHO \ (\mathbf{4}), \quad C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)-CHO \ (\mathbf{5}), \quad C_6H_5-(CH_2)_3CHO \ (\mathbf{6})$$

Si l'allylbenzène conduit aux mêmes produits, même dans des proportions différentes, on est amené à considérer que les deux oléfines isomères sont interconvertibles au cours de la réaction.

Dans le but d'évaluer la réactivité propre à la « structure α-oléfinique » de l'allylbenzène, nous avons comparé son comportement à celui d'une oléfine de référence à chaîne droite, l'hexène-1, **7**, et à celui d'une oléfine présentant un encombrement analogue à **1**, l'allylcyclohexane, **8** :

$$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2 \ (\mathbf{7}), \qquad C_6H_{11}-CH_2-CH=CH_2 \ (\mathbf{8})$$

L'hydroformylation est effectuée en tube de verre contenu dans un autoclave en acier inoxydable. La composition des produits de réaction est déterminée par chromatographie gazeuse. Les différents constituants sont isolés par chromatographie préparative et identifiés par leurs spectres de RMN.

Les conditions de l'hydroformylation et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau I. Les trois oléfines conduisent à des composés analogues : le carbure **3′** et les aldéhydes **4′**, **5′**, **6′** :

R = nC_3H_7, (H), (◯)

$R(CH_2)_2CH_3$ (**3′**), $R-CH(C_2H_5)-CHO$ (**4′**), $R-CH_2CH(CH_3)CHO$ (**5′**), $R(CH_2)_3CHO$ (**6′**)

La réaction est totale ou presque pour les trois oléfines : elle est rapide pour l'hexène-1 et l'allylbenzène et notablement plus lente pour l'allylcyclohexane. La spécificité est bonne pour l'hexène-1 et l'allylcyclohexane,

Tableau I

Comparaison allylbenzène, α-oléfines
[10^{-2} mole $Co_2(CO)_8$/mole oléfine; température : 140°C; pression initiale : 160 bars; $p_{H_2} = p_{CO}$]

Oléfine	Durée (mn)	Résultats (a)	(b)	(c) 4′	(c) 5′	(c) 6′	(d)
Hexène-1	50	95,6	96,5	6,8	21,4	63,9	69,4
Allylcyclohexane	155	100	98,2	1,5	18,5	78,2	79,5
Allylbenzène	80	100	53,9	6,9	9,5	37,5	69,5

(*a*) Taux de conversion (moles d'oléfines converties pour 100 moles mises en jeu).

(*b*) Spécificité (moles d'aldéhydes formés pour 100 moles d'oléfines converties).

(*c*) Distribution des aldéhydes (moles de chaque aldéhyde isomère pour 100 moles d'oléfines mises en jeu).

(*d*) Sélectivité (moles d'isomère normal **6′** pour 100 moles d'aldéhydes).

elle est médiocre pour l'allylbenzène, qui subit une hydrogénation très importante (**3′**, 46,1 %). Enfin, si la sélectivité est du même ordre pour l'hexène-1 et l'allylbenzène, elle est beaucoup plus élevée pour l'allylcyclohexane, puisque le rendement en aldéhyde normal **6′** est de 78,2 %.

Les résultats que nous trouvons pour l'hexène-1 sont en parfait accord avec ceux de la littérature [4]. Pour l'allylcyclohexane et l'allylbenzène par contre, nous n'avons pas de point de comparaison. On sait qu'au cours de l'hydroformylation il se produit une migration de la double liaison

par suite d'équilibres rapides complexes $\pi \rightleftarrows$ complexes σ (alkylmétal-carbonyles). Lorsqu'aucun effet électronique ne vient perturber ces équilibres, la réaction reste sous contrôle cinétique et elle évolue vers la formation préférentielle d'aldéhyde normal. C'est le cas pour l'hexène-1 et l'allylcyclohexane. L'allylbenzène se comporte différemment : il y a compétition au niveau des complexes intermédiaires entre l'hydrogénolyse, qui conduit au carbure **3**, et l'insertion de CO, qui est à l'origine des aldéhydes :

$$\mathbf{1} \longrightarrow [C_6H_5{-}C_3H_5, HCo(CO)_4] \; (\pi \rightleftarrows \sigma) \xrightarrow{HCo(CO)_4} \mathbf{3}$$

$$[C_6H_5{-}C_3H_5, HCo(CO)_4] \xrightarrow{CO} [C_6H_5{-}C_3H_6{-}C(=O){-}Co(CO)_4] \rightarrow \mathbf{4, 5, 6}$$

Il semble donc que l'hydroformylation de l'allylbenzène soit à la fois sous contrôle cinétique et thermodynamique. En d'autres termes, l'allylbenzène réagirait à la fois comme une α-oléfine (bonne sélectivité) et comme son isomère conjugué (mauvaise spécificité) ([2]).

Des mesures cinétiques précises n'étant pas possibles du fait de la complexité de la réaction, nous avons envisagé de vérifier l'hypothèse d'une conversion **1** $\rightarrow$ **2** et de sa réversibilité, en comparant allylbenzène

TABLEAU II

Comparaison allylbenzène, propénylbenzène

[10^{-2} mole $Co_2(CO)_8$/mole oléfine; pression initiale : 160 bars; $p_{H_2} = p_{CO}$]

Oléfine	Température (°C)	Durée (mn)	Résultats (a)	(b)	(c) 4	(c) 5	(c) 6	(d) 4	(d) 5	(d) 6
1...........	140	80	100	53,9	6,9	9,5	37,5	12,9	17,9	69,5
2...........	»	60	100	17,2	6,7	2,4	8,1	39,0	14,0	47,0
1...........	110	240	98,1	78,3	13,6	9,7	53,6	17,7	12,6	69,7
2...........	»	480	83,8	52,0	30,0	2,0	11,6	68,8	4,6	26,6

(*a*), (*b*), (*c*) : *voir* tableau I.

(*d*) Distribution relative (moles de chaque aldéhyde isomère pour 100 moles d'aldéhydes).

et propénylbenzène à deux températures. Les résultats obtenus, consignés dans le tableau II, font apparaître que la diminution de vitesse, due à l'abaissement de température, est considérable; elle affecte d'ailleurs plus le propénylbenzène que l'allylbenzène, et se traduit par une amélioration très nette de la spécificité. Deux points importants sont à souligner à propos de la distribution des aldéhydes isomères aux deux températures : d'une part la présence d'isomère normal **6** dans les produits de réaction

du propénylbenzène, d'autre part la modification des proportions des isomères **4** et **6**, très nette dans le cas du propénylbenzène.

Ces différentes observations sont en faveur d'une isomérisation allylbenzène-propénylbenzène rapide et réversible se produisant au cours de la réaction. Le rôle joué par la température est déterminant mais complexe. A 110°C, les phénomènes sont relativement simples à interpréter : l'isomérisation est faible pour les deux oléfines et chacune réagit en presque totalité sous sa forme initiale. A 140°C, la situation est plus compliquée par suite de la compétition entre trois phénomènes dont il est malaisé d'évaluer l'importance respective : migration de la double liaison, réduction des alkylcobaltcarbonyles, formation et évolution normale des acylcobaltcarbonyles.

Le rôle du noyau aromatique dans l'orientation de l'addition de $HCo(CO)_3$ sur la double liaison du propénylbenzène est déterminant. On constate en effet que la proportion d'isomère **4** augmente alors que celle des autres isomères diminue lorsque la température est plus basse. Cela dénote à la fois que le carbone en α du noyau est un site privilégié de fixation du cobalt et que l'alkylcobaltcarbonyle, qui en résulte, a une stabilité qui est fonction de la température :

$$\mathbf{2} \xrightarrow{HCo(CO)_3} [\text{complexe } Co(CO)_3] \longrightarrow [\text{complexe } Co(CO)_3] \longrightarrow HC(C_2H_5)\text{–}C(=O)\text{–}Co(CO)_4 \xrightarrow{HCo(CO)_4} \mathbf{4}$$

Il est difficile, cependant, d'expliquer cette approche orientée du cobalthydrotricarbonyle et de déterminer le rôle exact joué par le noyau.

En conclusion, les résultats rapportés ici le démontrent, il est difficile de prévoir le résultat d'une réaction d'hydroformylation sans tenir compte de l'environnement de la double liaison de l'oléfine, qui conditionne son évolution. Le couple allylbenzène-propénylbenzène choisi pour cette étude préliminaire nous semble un modèle particulièrement bien adapté pour des recherches visant à relier l'activation sélective à la structure des complexes catalytiques et aux conditions opératoires.

(*) Séance du 16 ocotobre 1972.

(1) R. Lai, M. Derbesy et E. Ucciani, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1588.

(2) R. Lai et E. Ucciani, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1368.

(3) M. Derbesy, R. Lai et M. Naudet, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 86.

(4) E. R. Tucci, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 8, 1969, p. 215.

Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
Département de Chimie organique,
Université de Provence,
13331 *Marseille-Cedex* 3,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Polyhalogénoalcoxytributylétains.* Note (*) de MM. **Bernard Delmond, Jean-Claude Pommier** et **Jacques Valade**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs rapportent la préparation de polyhalogénoalcoxytributylétains par transalcoxylation entre le méthoxytributylétain et les alcools polyhalogénés correspondants. L'étude de leur stabilité montre que certains d'entre eux ne peuvent être isolés par distillation. En effet, ils se dégradent thermiquement en halogénure de trialkylétain et en époxydes α-halogénés, lesquels peuvent subir une isomérisation ultérieure en aldéhydes α-halogénés.

Nous avons récemment montré que la stabilité de divers halogénoalcoxytributylétains [(1) à (4)], et en particulier celle des halogéno-2 alcoxytributylétains (5), dépendait essentiellement de la nature de l'halogène et du caractère nucléophile de l'oxygène du groupe alcoxyle. Les dérivés bromés sont, en effet, beaucoup moins stables que leurs homologues chlorés et l'augmentation de la substitution du carbone alcoxylé facilite la dégradation thermique des composés stanniques correspondants.

La décomposition des halogéno-2 alcoxytributylétains fournit dans tous les cas et de manière quantitative les époxydes correspondants. Nous avons étendu notre étude à celle du comportement des dérivés stanniques préparés par transalcoxylation (6) entre le méthoxytributylétain et les alcools polyhalogénés en position-2 par rapport à la fonction alcool. Nous avons essentiellement envisagé le cas des dérivés de l'éthanol et du méthyl-2 propanol-2 conduisant à des polyhalogéno-2 alcoxyétains respectivement primaires et tertiaires.

1. Composés a fonction alcoxylée primaire. — L'exemple des dichloro-2.2 éthoxy- et trichloro-2.2.2 éthoxytributylétain est significatif. Ils sont préparés avec d'excellents rendements, respectivement 94 et 91 % par transalcoxylation :

$$Bu_3SnOMe + OHCH_2CHCl_2 \rightarrow MeOH + Bu_3SnOCH_2CHCl_2,$$
$$Bu_3SnOMe + OHCH_2CCl_3 \rightarrow MeOH + Bu_3SnOCH_2CCl_3.$$

Les caractéristiques physiques de ces deux composés sont les suivantes :

— *dichloro-2.2 éthoxytributylétain* : $\acute{E}_{0,05}$ 120° ; n_D^{20} 1,4873 ; d_4^{20} 1,233 ; $C_{14}H_{30}OCl_2Sn$, calculé %, C 41,58 ; H 7,43 ; Cl 17,57 ; Su 29,46 ; trouvé %, C 41,70 ; H 7,42 ; Cl 17,24 ; Sn 27,99.

— *trichloro-2.2.2 éthoxytributylétain* : $\acute{E}_{0,6}$ 135°C ; n_D^{20} 1,4938 ; d_4^{20} 1,277 ; $C_{14}H_{29}OCl_3Sn$, calculé %, C 38,31 ; H 6,61 ; Cl 24,29 ; Sn 27,14 ; trouvé %, C 39,50 ; H 6,93 ; Cl, 25,03 ; Sn 28,23.

Cette méthode de synthèse permet d'isoler ces composés à un état de grande pureté. Leur stabilité est excellente : ils ne sont pas décomposés après un chauffage à 210-220° pendant 2 h.

L'augmentation du nombre d'atomes d'halogènes en position-2 de la fonction alcoxyle ne diminue donc pas, sinon renforce, la stabilité des dérivés stanniques correspondants.

2. Composés a fonction alcoxylée tertiaire. — Les dérivés stanniques obtenus à partir des alcools tertiaires polyhalogénés, du fait de l'augmentation de la substitution du carbone porteur de l'oxygène, devaient présenter une diminution de stabilité. Nous l'avons vérifié sur les composés préparés à partir des trois alcools suivants :

— dichloro-1.1 méthyl-2 propanol-2;
— dibromo-1.1 méthyl-2 propanol-2;
— bromo-1 chloro-1 méthyl-2 propanol-2.

1. *Dichloro*-1.1 *méthyl*-2 *propanol*-2. — L'alcoxyétain correspondant à cet alcool est isolé par distillation avec un rendement de 82 % :

$$Bu_3SnOMe + CH_3-C(CH_3)(OH)-CHCl_2 \longrightarrow MeOH + CH_3-C(CH_3)(OSnBu_3)-CHCl_2$$

Ses caractéristiques physiques sont les suivantes : $É_{0,2}$ 124°; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,206; $C_{16}H_{34}OCl_2Sn$, calculé %, C 44,44; H 7,87; Cl 16,44; Sn 27,55; trouvé %, C 44,05; H 7,75; Cl 16,71; Sn 27,01.

Sa décomposition thermique, pendant 2 h à 220°C, a conduit, avec un rendement de 23 %, à un mélange constitué de 46 % de chloro-1 méthyl-2 époxy-1.2 propane et 54 % d'α-chloroisobutyraldéhyde. Nous avons d'autre part, constaté que ce mélange, abandonné à température ordinaire, conduit en quelques minutes à une isomérisation totale du chloroépoxyde en α-chloroisobutyraldéhyde.

Il est en effet bien connu que les époxydes α-halogénés ne sont pas très stables et subissent par action de la chaleur une isomérisation immédiate comme l'ont montré en particulier Kirrmann et Nouri-Bimorghi (7), suivant :

$$(CH_3)_2C\overset{O}{—}CH-X \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_2CX-CHO$$

On peut donc penser que l'α-chloroisobutyraldéhyde provient du chloroépoxyde formé primitivement, celui-ci étant le produit de décomposition initial du dérivé stannique :

$$CH_3-C(CH_3)(OSnBu_3)-CHCl_2 \xrightarrow[\text{2 heures}]{220°C} (CH_3)_2C\overset{O}{—}CHCl + Bu_3SnCl$$

$$\downarrow$$

$$(CH_3)_2CCl-CHO$$

2. *Dibromo*-1.1 *méthyl*-2 *propanol*-2. — Le composé stannique n'a pu être isolé par distillation et nous avons effectué la décomposition sur le produit brut de transalcoxylation.

Par chauffage, à 170°C pendant 30 mn, on recueille avec un rendement de 74 %, de l'α-bromoisobutyraldéhyde, sans trace d'époxyde α-bromé.

Le dibromo-1.1 méthyl-2 propoxy-2 tributylétain se décompose donc, selon toute vraisemblance, en époxyde α-bromé, qui, lui-même instable, se transpose pour conduire à l'α-bromoisobutyraldéhyde avec un rendement de 74 % :

$$(CH_3)_2C(OSnBu_3)-CHBr_2 \xrightarrow[30\ mn]{170°C} (CH_3)_2C\overset{O}{-}CHBr + Bu_3SnBr$$

$$(CH_3)_2C\overset{O}{-}CHBr \longrightarrow (CH_3)_2CBr-CHO$$

3. *Bromo*-1 *chloro*-1 *méthyl*-2 *propanol*-2. — Le dérivé stannique préparé à partir de cet alcool ne peut être distillé sans décomposition.

Après chauffage à 170°C, pendant 30 mn du produit brut de la transalcoxylation, on obtient avec un rendement de 70 % un mélange comprenant 7,9 % d'α-chloroisobutyraldéhyde, 47,4 % de chloro-1 méthyl-2 époxy-1.2 propane et 44,7 % d'α-bromoisobutyraldéhyde.

Les deux aldéhydes α-halogénés proviennent d'une isomérisation des époxydes α-halogénés initialement formés lors de la décomposition du dérivé stannique.

Ces résultats montrent qu'à cette température, la décomposition se fait avec 44,7 % d'élimination du chlore :

$$(CH_3)_2C(OSnBu_3)-CHBrCl \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_2C\overset{O}{-}CHBr + Bu_3SnCl$$

$$(CH_3)_2C\overset{O}{-}CHBr \longrightarrow (CH_3)_2CBr-CHO$$

Les 55,3 % restants étant dus à l'élimination du brome :

$$(CH_3)_2C(OSnBu_3)-CHBrCl \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_2C\overset{O}{-}CHCl + Bu_3SnBr$$

$$(CH_3)_2C\overset{O}{-}CHCl \longrightarrow (CH_3)_2CCl-CHO$$

CONCLUSION. — L'ensemble de ces résultats montre que les polyhalogéno-2 alcoxytributylétains sont plus stables que leurs homologues monohalogénés.

On constate, si l'on compare le bromo-1 méthyl-2 propoxy-2 tributylétain à son homologue dibromé, que le dérivé monohalogéné se décompose quantitativement dès 80°C, pour donner le méthyl-2 époxy-1.2 propane, alors qu'il est nécessaire de chauffer à 170°C pour décomposer le dibromé.

Ceci est en accord avec ce que l'on sait de la différence du comportement des dérivés monohalogénés et gempolyhalogénés. Ces derniers étant en effet, beaucoup moins réactifs, et par conséquent, d'une très grande stabilité.

La dégradation thermique conduit aux époxydes α-halogénés que nous n'avons pu mettre en évidence que lors des deux réactions fournissant un chloroépoxyde. Ces composés évoluant ensuite en halogénoaldéhydes du fait de leur instabilité.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

(1) B. DELMOND et J. C. POMMIER, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6147.
(2) B. DELMOND, J. C. POMMIER et J. C. VALADE, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2089.
(3) B. DELMOND, J. C. POMMIER et J. VALADE, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).
(4) B. DELMOND, J. C. POMMIER et J. VALADE, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).
(5) B. DELMOND, J. C. POMMIER et J. VALADE, *J. Organometal. Chem.*, 35, 1972, p. 91.
(6) J. C. POMMIER, B. DELMOND et J. VALADE, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 5289.
(7) A. KIRRMANN et M. R. NOURI-BIMORGHI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3213.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques du Silicium
et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence,*
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alkylation en milieu neutre de quelques amino-4 quinoléines : influence de l'agent alkylant et de l'encombrement stérique de l'atome d'azote quinoléique.* Note (*) de MM. **Jean Berlot** et **Jean Renault**, présentée par M. Henri Normant.

L'alkylation en milieu neutre des amino-4 quinoléines primaires, secondaires ou tertiaires méthylées ou non en 2 ou en 2 et 8 a lieu sur l'atome d'azote intranucléaire ou sur l'atome d'azote extranucléaire ou encore sur ces deux atomes. Le site d'alkylation dépend essentiellement du volume du réactif et de l'encombrement stérique respectif des atomes d'azote de l'hétérocycle.

Les amino-4 quinoléines présentent deux sites réactionnels qui sont les deux atomes d'azote. Il a été précédemment montré qu'opposées en milieu neutre à un dérivé halogéné primaire, les amino-4 quinoléines primaire et secondaires conduisent exclusivement à des dérivés N-1 alkylés du type ammoniums quaternaires (III) [1]. Cette réactivité s'interprète par l'existence d'une mésomérie (I) ↔ (II) qui conduit à un atome d'azote en 1 plus nucléophile que celui situé en 4. Or la forme limite (I) n'exclut pas la possibilité d'une N-4 alkylation.

R‴ R″ N R R′ ↔ R‴ N⊖ R″ N ⊕ R R′ —R⁗X→ R‴ R⁗ N R″ X⊖ N ⊕ R R′

(I) (II) (III)

Dans le présent travail, nous avons opposé en milieu neutre des carbures halogénés (1 mole) d'encombrement différent (halogénures de méthyle, *n*-propyle, allyle, benzyle, benzhydryle, trityle), aux amino-4 quinoléines primaires, secondaires ou tertiaires (1 mole) et à leurs dérivés monométhylés en 2 ou diméthylés en 2 et 8 de façon à encombrer progressivement l'atome d'azote quinoléique.

Les résultats exprimés en molécules de composés obtenus pour une molécule d'amine hétérocyclique sont résumés dans les tableaux I et II. Les quantités d'amines secondaires et tertiaires formées (type I avec respectivement R = H et R′ = alkyl correspondant à l'halogénure ou avec R = R′ = alkyl) sont portées respectivement dans les colonnes A_2 et A_3. Les colonnes $A_1^{\oplus}$, $A_2^{\oplus}$, $A_3^{\oplus}$ indiquent les quantités trouvées de sels d'ammoniums quaternaires correspondant aux amino-4 quinoléines

primaires, secondaires et tertiaires [(III) avec R = R′ = H, R′′′′ = alkyl ou avec R = H, R′ = R′′′′ = alkyl ou enfin avec R = R′ = R′′′′ = alkyl]. La dernière colonne donne les pourcentages de N-1 et de N-4 alkylations.

TABLEAU I

Amine	Halogénure	$A_1^\oplus$	$A_2^\oplus$	A_2	A_3	N-1/N-4
Amino-4 quinoléine	CH_3I	0,86	0	0	0	100/0
	n-C_3H_7I	0,93	0	0	0	100/0
	$CH_2=CHCH_2Br$	0,89	0	0	0	100/0
	$C_6H_5CH_2Br$	0,83	0	0	0	100/0
	$(C_6H_5)_2CHBr$	0,29	0	0,51	0	37/63
	$(C_6H_5)_3CBr$	0	0	0,75	0	0/100
Amino-4 quinaldine	CH_3I	0,77	0	0	0	100/0
	n-C_3H_7I	0,50	0	Traces	0	100/0
	$CH_2=CHCH_2Br$	0,54	Traces	»	0	100/0
	$C_6H_5CH_2Br$	0,23	0,22	0	0,06	57/43
	$(C_6H_5)_2CHBr$	0	0	0,88	0	0/100
	$(C_6H_5)_3CBr$	0	0	0,73	0	0/100
Amino-4 diméthyl-2.8 quinoléine	CH_3I	0,15	0,14	0,22	0,06	37/63
	n-C_3H_7I	0	0	0,40	0,06	0/100
	$CH_2=CHCH_2Br$	0	0	0,24	0,18	0/100
	$C_6H_5CH_2Br$	0	0	0,22	0,18	0/100

TABLEAU II

Amine	Halogénure	$A_2^\oplus$	$A_3^\oplus$	A_3	N-1/N-4
Méthylamino-4 Q (*)	CH_3I	0,86	0	0	100/0
n-propylamino-4 Q	n-C_3H_7I	0,93	0	0	100/0
Méthylamino-4 quinaldine	CH_3I	0,92	0	0	100/0
n-propylamino-4 quinaldine	n-C_3H_7I	0,72	0	0	100/0
Allylamino-4 quinaldine	$CH_2=CHCH_2Br$	0,76	0	0	100/0
Benzylamino-4 quinaldine	$C_6H_5CH_2Br$	0,55	0	0	100/0
Méthylamino-4 diméthyl-2.8 Q	CH_3I	0,25	0,04	0,31	46/54
n-propylamino-4 diméthyl-2.8 Q	n-C_3H_7I	0	0	0,22	0/100
Allylamino-4 diméthyl-2.8 Q	$CH_2=CHCH_2Br$	0	0	0,43	0/100
Benzylamino-4 diméthyl-2.8 Q	$C_6H_5CH_2Br$	0	0	0,46	0/100

(*) Q : quinoléine.

INTERPRÉTATION. — La réactivité des amino-4 quinoléines est influencée par des facteurs électronique et stériques.

La densité électronique au niveau de l'atome d'azote en 1 est plus grande que celle de l'atome N-4 par suite de la conjugaison du doublet de ce dernier avec le noyau; la présence de groupements méthyle en 2 ou en 2 et 8 ne modifie pas sensiblement cette densité puisque les pKa des trois amines

sont voisins [9,17 et 9,44 selon ([2]) et 8,76 d'après nos mesures]. Cependant le site réactionnel n'est pas obligatoirement l'atome N-1 puisque l'alkylation de ce type d'amine est soumise à un contrôle cinétique ([3]).

Dans l'amino-4 quinoléine, l'atome d'azote en 4 situé à une certaine distance du noyau est moins encombré que l'atome d'azote quinoléique qui est gêné par l'atome d'hydrogène en 8 et à un moindre degré par celui situé en 2. La présence de groupements méthyle sur ces sommets augmente encore l'encombrement de l'azote en 1. Enfin dans l'alkylation, il faut tenir compte du volume du réactif halogéné.

Influence du volume du carbure halogéné. — Pour chacune des quinoléines, lorsqu'on passe de l'iodure de méthyle au bromure de trityle, la N-1 alkylation s'amenuise au profit de la N-4 alkylation qui devient même exclusive. La N-1 alkylation est favorisée par la densité électronique élevée au niveau de l'atome d'azote quinoléique; elle est d'autant plus importante que le réactif alkylant est peu volumineux. L'état de transition qui conduit à une N-1 alkylation ne subit alors pas de contrainte trop élevée due à la présence des substituants en 2 et 8. Si au contraire l'halogénure est volumineux, cette contrainte devient trop importante et l'état de transition correspondant à une N-4 alkylation devient plus stable car cet atome est moins encombré que l'atome N-1.

Influence de l'encombrement de l'atome d'azote quinoléique. — La présence de groupements méthyle en 2 et surtout en 2 et 8 sur le noyau hétérocyclique entraîne une contrainte stérique de plus en plus importante dans l'état de transition conduisant à une N-1 alkylation. Ceci explique qu'avec un dérivé halogéné peu volumineux (CH_3I), la N-4 alkylation soit prépondérante (63 %) avec l'amino-4 diméthyl-2.8 quinoléine. Avec les halogénures de *n*-propyle ou d'allyle déjà plus volumineux, la N-4 alkylation pratiquement nulle avec l'amino-4 quinaldine devient exclusive avec son dérivé méthylé en 8. Le bromure de benzyle fournit avec l'amino-4 quinaldine 43 % de dérivés N-4 substitués alors que l'amino-4 diméthyl-2.8 quinoléine engendre uniquement les amines secondaire et tertiaire. Le bromure de benzhydryle conduit à 64 % de N-4 alkylation avec l'amino-4 quinoléine; l'amine tertiaire se forme uniquement déjà avec l'amino-4 quinaldine.

Ainsi l'encombrement de l'azote intranucléaire et le volume du carbure halogéné sont les facteurs qui favorisent l'alkylation sur l'azote en 4 des amino-4 quinoléines.

L'importance de l'encombrement respectif des deux atomes d'azote est encore mise en évidence lorsqu'on compare les résultats obtenus lors de l'alkylation par CH_3I des amino-4 diméthyl-2.8 quinoléines primaire et secondaire. Or on sait que les pKa de ce type d'amines sont voisins ([1]). Le pourcentage de N-1 alkylation est augmenté par le reste secondaire

(46 au lieu de 37 %). Comme le montre le moment dipolaire [5], le reste R′ = CH_3 fixé sur l'atome d'azote extranucléaire se trouve du côté du carbone 3; l'approche du réactif vers l'atome N-4 est alors plus gênée que dans le cas de l'amine primaire par la présence à la fois du groupement alkylé R′ et de l'atome d'hydrogène en 5 : l'atome d'azote quinoléique devient alors relativement moins encombré dans l'amine secondaire que dans l'amine primaire, ce qui favorise la N-1 alkylation.

L'alkylation des dialkylamino-4 diméthyl-2.8 quinoléines est intéressante à préciser. Alors que la diméthylamino-4 diméthyl-2.8 quinoléine opposée à CH_3I fournit le sel quaternaire de type III (Rdt 66 %) les di-*n*-propylamino-4 ou dibenzylamino-4 diméthyl-2.8 quinoléines ne se quaternarisent plus avec les halogénures de *n*-propyle ou de benzyle, ce qui est attribuable à l'encombrement stérique important des deux atomes d'azote.

Ainsi l'encombrement stérique est le facteur essentiel dans l'alkylation des amino-4 quinoléines. Il faut tenir compte évidemment du degré de conjugaison qui existe entre l'atome d'azote extranucléaire et celui en 1 comme l'a déjà montré C. Feller [6] en comparant nos résultats à ceux obtenus avec l'amino-5 quinoléine.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

(1) J. Renault et J. C. Cartron, *Chim. Thérap.*, 4, 1969, p. 279.

(2) A. R. Katritzky, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, 1, 1963, p. 73.

(3) A. R. Katritzky, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, 1, 1963, p. 341.

(4) G. Girault, S. Coustal et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2787.

(5) H. Lumbroso, J. Berlot, D. M. Bertin et J. Renault, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1204.

(6) C. Feller, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Paris, 1972.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques,
4, avenue de l'Observatoire,
75006 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'association entre chélates de lanthanides et composés organiques basiques : Application à l'évaluation de constantes d'association dans le cas de cétones aromatiques.* Note (*) de Mme **Nicole Platzer**, MM. **Jean-Jacques Basselier** et **Pierre Demerseman**, présentée par M. Henri Normant.

L'association de cétones aromatiques avec un chélate de lanthanide est étudiée en examinant le comportement de mélanges de deux cétones en présence d'un même chélate. On en déduit une méthode de comparaison des constantes d'association.

La récente publication [1] d'une méthode de détermination des valeurs relatives des constantes caractérisant l'association de molécules organiques avec les chélates de lanthanides, nous incite à présenter une méthode développée indépendamment utilisant également la compétition entre deux substrats.

Il a été montré [(1) à (6)] qu'un chélate de lanthanide L forme avec un substrat basique S une association C de type 1-1 :

$$S + L \rightleftharpoons C, \qquad \text{avec} \quad K = \frac{[C]}{[S][L]}.$$

Le déplacement induit du signal RMN d'un proton Hi par rapport à sa position dans le spectre du substrat pur est de la forme

$$(1) \qquad \partial\nu^i = \frac{[C]}{[So]}\Delta\nu^i = \frac{K[L]}{K[L]+1}\Delta\nu^i,$$

où $\Delta\nu^i$ est le déplacement induit du signal RMN du proton Hi dans l'espèce complexe C, [So] la concentration globale en substrat, [L] la concentration à l'équilibre du chélate.

Si deux substrats A et B sont simultanément mis en présence du chélate de lanthanide L, on a pour le site i du substrat A et pour le site j du substrat B :

$$\partial\nu_A^i = \frac{K_A[L]}{1+K_A[L]}\Delta\nu_A^i; \qquad \partial\nu_B^j = \frac{K_B[L]}{1+K_B[L]}\Delta\nu_B^j;$$

d'où un rapport

$$R_{A_iB_j} = \frac{\partial\nu_A^i}{\partial\nu_B^j} = \frac{\Delta\nu_A^i}{\Delta\nu_B^j}\,\frac{K_A}{K_B}\,\frac{1+K_B[L]}{1+K_A[L]}.$$

L'expression $R_{A_i B_j}$ présente deux valeurs limites remarquables :

— l'une $(\Delta\nu_A^j/\Delta\nu_B^j)\times(K_A/K_B)$ lorsque [L] tend vers zéro;

— l'autre $(\Delta\nu_A^j/\Delta\nu_B^j)$ lorsque les termes $K_A[L]$ et $K_B[L]$ sont grands devant 1. La comparaison de ces deux limites permet d'évaluer le rapport K_A/K_B.

La précision de cette méthode est d'autant meilleure que l'on met en œuvre des substrats plus basiques (K_A et K_B grands) et un chélate de lanthanide plus soluble.

Exemples d'application. — Ils concernent le cas de l'acétophénone et de dérivés acétylés du benzofuranne. Il a été vérifié que l'oxygène hétérocyclique de ce dernier n'était pas un site de complexation. Les protons examinés sont ceux des groupements acétyle.

Tableau

Couples n°	A	B	Limite I — $R_{AB} \to \frac{\Delta\nu_A}{\Delta\nu_B}$ (a)	Limite II — $R_{AB} \to \frac{K_A}{K_B}\frac{\Delta\nu_A}{\Delta\nu_B}$ (b)
1.........	Diméthyl-2.3 acétyl-6 benzofuranne	Acétophénone	1,04	1,65 ± 0,05
2.........	»	Diméthyl-2.3 acétyl-4 benzofuranne	1,39	4,1 ± 0,1
3.........	»	Diméthyl-2.3 acétyl-7 benzofuranne	1,05	1,60 ± 0,05
4.........	»	Triméthyl-2.3.7 acétyl-6 benzofuranne	1,03	1,10 ± 0,05
5.........	»	Méthyl-2 acétyl-4 méthoxy-7 benzofuranne	1,07	1,82 ± 0,05
6.........	Acétophénone	Tétraméthyl-2.3.5.6 acétyl-4 benzofuranne	1,50	7,0 ± 0,2

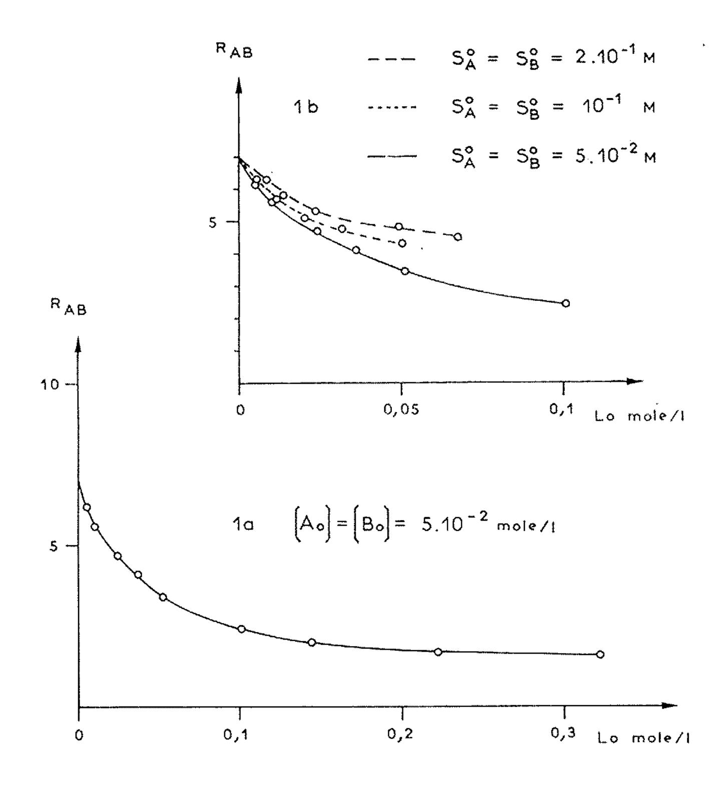
(a) $[S_A^0] = [S_B^0] = 2.10^{-2}$; $[Lo] > 3,5.10^{-1}$ d'où $[L] > 3,1.10^{-1}$.

(b) $[Lo] \to 0$; $[L] \to 0$.

A une solution d'un mélange de deux cétones A et B (*cf.* tableau) dans le chloroforme, on ajoute progressivement le chélate de lanthanide $(fod)_3Eu$. On trace les courbes $R_{AB}^{(CH_3CO)}$ en fonction de [Lo]. Les valeurs limites de

$R_{AB}^{(CH_3CO)}$ correspondant aux différents couples de cétones sont rassemblées sur le tableau, la figure illustrant les mesures concernant le couple 6.

La comparaison des valeurs limites I et II (tableau) montre que les constantes d'association varient au moins dans un rapport de 1 à 5, les



acétylbenzofurannes dont le groupe acétyle est environné d'un ou de deux substituants s'associant moins facilement.

On remarque que les valeurs limites de $R_{AB}^{(CH_3CO)}$ pour des valeurs élevées de [Lo] sont en général très proches de 1. Elles s'en écartent légèrement (cas des couples 2 et 6) si l'une des cétones s'associe faiblement, c'est-à-dire si la condition $K[L] \gg 1$ n'est qu'approximativement réalisée. Il n'en demeure pas moins que dans tous les cas, on peut considérer que les rapports $\Delta\nu_A^{CH_3CO}/\Delta\nu_B^{CH_3CO}$ sont égaux à 1, c'est-à-dire que le déplacement induit $\Delta\nu^{CH_3CO}$ est le même pour tous les dérivés acétylés étudiés. Le déplacement $\Delta\nu$ étant fonction des paramètres géométriques [7], il s'ensuit que la disposition dans l'espace du groupe CH_3CO par rapport au chélate ne dépend probablement pas de la molécule liée au reste acétyle. Dans ces conditions, la limite de R_{AB} pour $[Lo] = 0$, c'est-à-dire $[L] = 0$, donne directement le rapport K_A/K_B.

Les exemples qui viennent d'être présentés concernent le seul cas d'un méthyle en α d'un carbonyle. La méthode est évidemment plus générale et elle est actuellement testée sur une série de molécules organiques possédant d'autres groupes accepteurs basiques.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) J. K. M. SANDERS, S. W. HANSON et D. H. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5325.
(2) D. E. WILLIAMS, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1345.
(3) K. ROTH, M. GROSSE et D. REWICKI, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 435.
(4) J. BOUQUANT et J. CHUCHE, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2337.
(5) I. ARMITAGE, G. DUNSMORE, L. D. HALL et A. G. MARSHALL, *Can. J. Chem.*, 50, 1972, p. 2119.
(6) D. R. KELSEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1764.
(7) H. M. MC CONNELL et R. E. ROBERTSON, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1361.

N. P. et J-J. B. :
Laboratoire
de Chimie organique structurale,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris;*
P. D. : *Service de Chimie,*
Fondation Curie,
Institut du Radium,
26, *rue d'Ulm,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de la réaction d'insertion des oxydes de soufre dans la liaison silicium-carbone cyclobutanique.* Note (*) de MM. **Jacques Dubac**, **Pierre Mazerolles**, **Bernard Serres** et Mme **Monique Joly**, présentée par M. Henri Normant.

L'insertion des oxydes de soufre dans la liaison Si—C cyclobutanique du diméthyl-1.3 *n*-butyl-1 silacyclobutane à stéréoisomère préférentiel a lieu avec stéréomutation de l'atome de silicium. Les mécanismes réactionnels sont discutés.

Dans le cadre de l'étude des réactions d'insertion de SO_2 et de SO_3 dans les liaisons Si—C et Ge—C entreprise dans notre laboratoire [(1), (2), (3)], nous avons envisagé d'aborder les mécanismes réactionnels par l'analyse du processus stéréochimique. Dans ce but, la synthèse de silacyclobutanes à stéréoisomère préférentiel a été réalisée (4), et l'alkylation par le *n*-butyllithium du diméthyl-1.3 *t*-butoxy-1 silacyclobutane enrichi en isomère Z a permis d'obtenir, après une réaction faisant intervenir la rétention de la configuration du silicium, le diméthyl-1.3 *n*-butyl-1 silacyclobutane (I) à stéréoisomère Z préférentiel ($r = 80/20$) (5). Nous avons montré récemment (6) que l'insertion du dichlorocarbène dans la liaison Si—C cyclobutanique de ce dérivé est stéréospécifique.

La sulfonation du composé (I), par action de SO_3 en solution dans le chlorure de méthylène à $-70°$, conduit à la diméthyl-2.4 *n*-butyl-4 sila-4 butanesultone-1.4 (II) :

(I) + SO_3 ⟶ (II)

$\text{É}_{0,05}$ 110-115°; Analyse : calculé %, $C_9H_{20}O_3SSi$, C 45,73; H 8,53; S 13,56; trouvé %, C 45,80; H 8,55; S 13,48. L'identification des deux isomères Z et E de cette silasultone est effectuée d'après le spectre de RMN sur lequel on remarque deux singulets pour les protons du groupe $SiCH_3$ à $\delta = 0,33$ et $0,41.10^{-6}$ (solvant CCl_4) et à $\delta = 0,02$ et $0,28.10^{-6}$ (solvant C_6H_6), en accord avec le spectre de la triméthyl-2.4.4 sila-4 butanesultone-1.4 (2). Les intensités de ces deux singulets étant égales, la réaction de sulfonation précédente n'est pas stéréospécifique et fournit les deux isomères (II Z) et (II E) en quantités équivalentes. La sulfonation du composé (I) par l'adduit SO_3-dioxanne ou par le chlorosulfonate

de triméthylsilyle [(2), (7)] conduit à la silasultone (II) présentant le même rapport d'isomères.

Dans les conditions expérimentales déjà décrites (3), l'action de SO_2 sur le silacyclobutane (I) enrichi en isomère Z conduit à la silasultine (III) :

CH_3, n-C_4H_9 Si (cyclobutane) —CH_3 + SO_2 ⟶ CH_3, H, CH_3, Si, n-C_4H_9, O, S, O + CH_3, CH_3, H, Si, n-C_4H_9, O, S, O (III)

$É_{0,3}$ 108-110° ; Analyse : calculé %, $C_9H_{20}O_2SSi$, C 49,05 ; H 9,15 ; S 14,55 ; trouvé %, C 49,03 ; H 9,10 ; S 14,51. Le spectre de RMN de cette silasultine ne permet pas de doser les isomères correspondant aux centres asymétriques Si et C. En effet, les deux singulets d'égale intensité visibles sur ce spectre à $\delta = 0,17$ et $0,37 . 10^{-6}$ (CCl_4) sont dus aux groupements $SiCH_3$ en position *cis* et *trans* par rapport au groupe sulfoxyde, comme le montre la comparaison des spectres du diméthyl-6.6 sila-6 oxo-2 oxathiane-1.2 et du triméthyl-4.6.6 sila-6 oxo-2 oxathiane-1.2 (3).

L'oxydation de la silasultine (III) par l'acide paranitroperbenzoïque au sein de l'éther permet de supprimer le centre asymétrique S, sans modifier la configuration des atomes de silicium et de carbone. Nous avons ainsi obtenu la silasultone (II) dont le spectre de RMN est superposable à celui de la silasultone issue de la réaction de sulfonation précédente. Par conséquent, la réaction d'insertion de SO_2 dans la liaison Si—C du silacyclobutane (I) n'est pas stéréospécifique.

DISCUSSION. — Deux revues récentes analysent les réactions d'insertion de SO_2 [(8), (9)] et de SO_3 (8) dans les liaisons métal-carbone. Si la stéréochimie de l'insertion de SO_3 dans ces liaisons n'a jamais été signalée, des arguments en faveur de la stéréospécificité de l'insertion de SO_2 dans la liaison Fe—C ont été récemment proposés [(10), (11)], mais le mode d'insertion étant du type S-sulfinate ces résultats ne peuvent être transposés en série siliciée, la liaison Si—C conduisant à un O-sulfinate.

Nous avons précédemment envisagé deux intermédiaires réactionnels (2) pouvant expliquer l'insertion de SO_3 dans la liaison Si—C cyclobutanique, l'un impliquant un état bipyramidal trigonal du silicium (A) ferait intervenir une rétention de la configuration de cet atome, l'autre (B), qui procède par une attaque électrophile de SO_3 sur le carbone en α du silicium, aboutirait à une stéréomutation. La réaction de sulfonation du silacyclobutane (I) n'étant pas stéréospécifique, il semble logique d'exclure le mécanisme A, alors que le mécanisme B reste possible.

Nous avons vérifié que la stéréomutation observée n'est pas due à une isomérisation thermique de la silasultone (II) au cours de la distillation, en réalisant le spectre de RMN avant concentration de la solution de CH_2Cl_2.

D'autre part, le groupement *n*-butyle n'induit pas de stéréosélectivité lors de l'insertion de SO_3, la sulfonation du silacyclobutane (I) non enrichi ([5]) fournissant les deux isomères de la silasultone (II) en quantités égales.

(A) (X = O ou O_2) (B) (C)

Le fait que la réaction du silacyclobutane (I) avec SO_2 aboutisse à une stéréomutation de l'atome de silicium pourrait impliquer un état de transition du type B, mais le caractère électrophile de SO_2, nettement plus faible que celui de SO_3, paraît insuffisant pour provoquer la rupture d'une liaison Si—C ([16]). Par contre, les conditions de cette réaction ([3]) pourraient être favorables à un processus de pseudorotations à partir d'un état bipyramidal trigonal du silicium du type C. La bipyramide C, issue d'un silacyclobutane de configuration Z est représentée par la notation 15 [([12]) à ([15])]. En excluant les pseudorotations faisant intervenir une déformation trop grande de l'angle C—Si—C cyclobutanique, les processus suivants restent probables : $15 \rightarrow 23 \rightarrow \overline{14} \rightarrow 25$; $15 \rightarrow \overline{24} \rightarrow 13 \rightarrow 25$. Le transfert électronique concerté du type A, à partir des bipyramides 15 et 25 (ou de leurs énantiomères $\overline{15}$ et $\overline{25}$) dans lesquelles le groupe électronégatif est apical ([17]), conduit aux silasultines (II Z) et (II E) respectivement. Un processus faisant intervenir un état hexacoordonné octaédrique du silicium, par fixation de deux molécules de SO_2, n'est pas exclu.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

([1]) J. Dubac et P. Mazerolles, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 411.

([2]) J. Dubac, P. Mazerolles, M. Lesbre et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 25, 1970, p. 367 et références citées.

([3]) J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly, W. Kitching, C. W. Fong et W. H. Atwell, *J. Organometal. Chem.*, 34, 1972, p. 17 et références citées.

([4]) J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 525.

([5]) J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3495.

([6]) D. Seyferth, Houng-Min Shih, J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *J. Organometal. Chem.*, 1972 (sous presse).

([7]) R. Calas, P. Bourgeois et N. Duffaut, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 243.

([8]) W. Kitching et C. W. Fong, *Organometal. Chem. Rev.*, A 5, 1970, p. 281.

([9]) G. Vitzthum et E. Lindner, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, 10, 1971, p. 315.

([10]) G. M. Whitesides et D. J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1529.

([11]) J. J. Alexander et A. Wojcicki, *Inorg. Chim. Acta*, 5, 1971, p. 655.

([12]) K. E. DeBruin, K. Naumann, G. Zon et K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 7031.

([13]) F. RAMIREZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3491 et références citées.
([14]) M. GIELEN et J. NASIELSKI, *Bull. Soc. chim. Belges*, 78, 1969, p. 339.
([15]) Nous avons attribué l'indice 1 au groupe CH_2 du pont pro-R_C du cycle (par rapport au carbone prochiral) et l'indice 2 au groupe CH_2 du pont pro-S_C; les indices 3 et 4 sont attribués respectivement aux groupes méthyle et butyle, l'indice 5 au nucléophile attaquant ([12]).
([16]) La liaison Si—C des organosilanes linéaires résiste à l'anhydride sulfureux, mais pas à l'anhydride sulfurique [([8]), ([9])].
([17]) S. I. MILLER, *Advances in Physical Organic Chemistry*, 6, Academic Press, New York, 1968, p. 253.

Laboratoire des Organométalliques,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse,*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Résonance magnétique nucléaire du proton : Identification des diastéréoisomères méso et* dl *dans les amines secondaires par création d'un centre pseudoasymétrique sur l'azote.* Note (*) de Mme **Arlette Solladié-Cavallo** et M. **Guy Solladié**, transmise par M. Henri Normant.

Les diastéréoisomères méso et *dl* de la di(α-phényléthyl)amine ont été identifiés par RMN grâce au dédoublement, dans CF_3—COOD, du signal du N—$\underline{CH_3}$ dans le cas de l'isomère méso, après méthylation de l'amine.

Dans le cas d'amines du type A **1** les couplages à distance entre les protons tertiaires étant voisins de zéro il n'est pas possible, pour distinguer

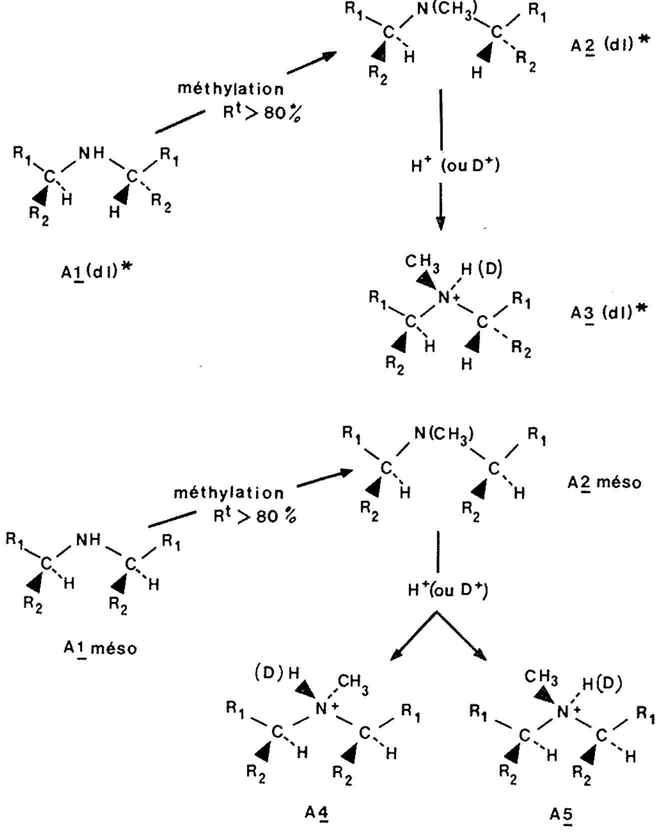


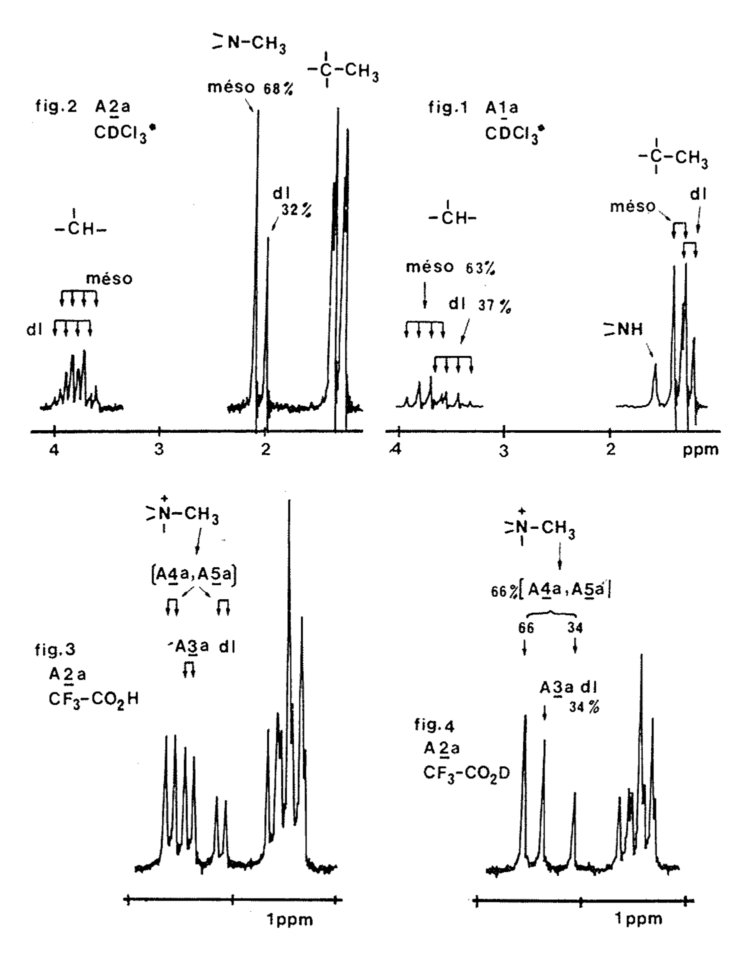
Schéma 1

* Un seul énantiomère est représenté.

Si R_1 = Ø et R_2 = CH_3 les composés sont désignés par l'indice *a* : A **1** *a*, ...

l'isomère méso du mélange *dl*, d'utiliser les complexes de terres rares chiraux ([1]).

Par contre la créaction d'un centre pseudoasymétrique sur l'azote par méthylation puis quaternarisation, selon le schéma 1, permet de résoudre le problème.



* Référence interne : TMS.

Les spectres sont effectués sur un « Perkin-Elmer R 12 B ».

En effet, l'amine A **2** méso donne par quaternarisation deux diastéréoisomères A **4** et A **5** alors que l'amine racémique A **2** (*dl*) donne un mélange racémique A **3** (*dl*). Théoriquement les spectres RMN dans CF_3-COOH des diastéréoisomères A **2** méso et A **2** (*dl*) présenteront donc respectivement deux doublets et un doublet pour le N-méthyle.

Nous avons ainsi pu déterminer que l'isomère prépondérant dans l'amine A **1** *a* ($R_1 = \emptyset$, $R_2 = CH_3$) obtenue au laboratoire était l'isomère méso (voir *fig.* 1, 2 et 3).

Dans le cas présent nous avons pu travailler directement sur le mélange de diastéréoisomères car l'un des isomères était nettement prépondérant. Les rendements (> 80 %) obtenus lors de la méthylation sont, en effet, suffisants pour que la nature de l'isomère prépondérant dans l'amine A **1** *a* et dans le produit A **2** *a* soit la même. Par ailleurs, l'utilisation de CF_3-COOD comme solvant de RMN (*fig.* 4), en éliminant le couplage J_{HN-CH}, rend le dosage et donc l'identification plus facile. Le rapport, en pour-cent, [A **4** *a* + A **5** *a*]/A **3** *a* (*dl*) doit donner la même valeur que le rapport de diastéréoisomères A **2** *a* méso/A **2** *a* (*dl*), ce qui est le cas puisque l'on trouve respectivement 68/32 (*fig.* 2) et 66/34 (*fig.* 4); c'est ainsi que fut effectuée l'attribution des signaux.

L'étude des signaux des C-méthyles doit conduire au même résultat, elle est cependant plus complexe à cause des recouvrements. En effet, dans l'isomère A **4** *a* les deux méthyles sont énantiotopes et isochrones, de même dans l'isomère A **5** *a*; mais dans chacun des énantiomères du mélange A **3** *a* (*dl*) les deux méthyles sont diastéréotopes et donc anisochrones. Il s'ensuit que dans CF_3-COOH (ou CF_3-COOD) les deux diastéréoisomères A **2** *a* méso et A **2** *a* (*dl*) conduisent à un dédoublement des signaux; cependant si ce dédoublement se fait dans le rapport 1/1 pour l'amine A **2** *a* (*dl*), il n'en est pas de même dans le cas de l'amine A **2** *a* méso puisque les composés A **4** *a* et A **5** *a* ne se forment pas en quantités équivalentes mais dans le rapport 34/66 (voir *fig.* 4).

Cette méthode reste évidemment valable pour toutes les amines tertiaires.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) M. Kainosho, K. Ajisaka, Q. H. Pirkle et S. D. Beare, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5924.

Laboratoire de Chimie organique
de l'École Nationale Supérieure
de Chimie,
Université Louis Pasteur;
B. P. n° 296/R 8,
67008 *Strasbourg.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de N-méthylpyrazolines par action du diazométhane sur quelques esters cinnamiques.* Note (*) de MM. **Olivier Henri-Rousseau, Jean Bastide, Nagui El-Ghandour** et **Jacques Soulier**, transmise par M. Max Mousseron.

L'action du diazométhane sur l'*o*-, le *m*- ou le *p*-nitrocinnamate de méthyle, en solution chloroformique, conduit dans chaque cas à quatre pyrazolines, correspondant aux deux sens d'addition, et à une N-méthylation partielle.

L'action du diazométhane sur des composés acétyléniques activés conduit souvent à un mélange de pyrazoles et de N-méthylpyrazoles [1].

$$R_1-C\equiv C-R_2 + CH_2N_2 \longrightarrow \text{pyrazole (}R_1, R_2\text{, N–H)} + \text{N-méthylpyrazole (}R_1, R_2\text{, N–}CH_3\text{)}$$

Par contre, dans le cas de l'action du diazométhane sur les alcènes, nous n'avons trouvé dans la littérature aucun exemple de formation de pyrazoline N-méthylée. Nous rapportons ici des réactions de ce genre sur trois composés nitrocinnamiques, qui conduisent à un certain pourcentage de N-méthylpyrazolines.

Deux problèmes d'isomérie se posent lors de la formation d'une pyrazoline par cycloaddition du diazométhane sur un alcène :

— Si celui-ci est dissymétrique, l'addition peut se faire *a priori* dans les deux sens, et conduire à un mélange de deux isomères de position.

— Dans certains cas, la pyrazoline-1 initialement formée peut se transformer spontanément en pyrazoline-2.

Nous avons étudié l'action du diazométhane sur les *o*-, *m*- et *p*-nitrocinnamates de méthyle-(E). Les résultats sont les suivants :

$$Ar-CH=CH-CO_2CH_3^{*} \text{ (I) } a,b,c + CH_2N_2^{**}$$

sens 1 : (II) *a, b, c* (N–H) + (III) *a, b, c* (N–CH_3) ; sens 2 : (IV) *a, b, c* (N–H) + (V) *a, b, c* (N–CH_3)

(pyrazolines portant Ar et CO_2CH_3)

a : Ar = *p*.$NO_2-C_6H_4-$; *b* : Ar = *m*.$NO_2C_6H_4-$; *c* : Ar = *o*.$NO_2-C_6H_4-$

(*) en solution dans $CHCl_3$; (**) distillé, en solution dans l'éther.

Les pourcentages des différents isomères, qui sont indiqués dans le tableau I ont été déterminés par analyse des spectres de RMN des mélanges réactionnels.

TABLEAU I

Pourcentage des composés d'addition du diazométhane sur les nitrocinnamates de méthyle-(E) (I).

	(II)	(III)	(IV)	(V)
(I *a*) + CH_2N_2	70 %	5 %	13 %	12 %
(I *b*) + CH_2N_2	33	32	18	17
(I *c*) + CH_2N_2	40	38	10	12

Nous n'avons pu isoler chacun de ces douze composés : seuls, certains ont été obtenus purs [(II *a*), (IV *a*), (V *a*) et (II *c*)], soit par cristallisation fractionnée [(II *a*), (IV *a*) et (V *a*)], soit en utilisant des conditions opératoires différentes [(II *c*)]; d'autres isomères ont été séparés sous forme d'un mélange cristallin de deux composés [(III *b*) + (V *b*) et (III *c*) + (V *c*)] que nous avons pu enrichir presque totalement en l'un des deux isomères [(III *b*) et (III *c*)]; (II *b*) a été obtenu sous forme d'huile et transformé en pyrazole; d'autres enfin ont été mis en évidence par analyse du spectre de RMN du mélange réactionnel [(III *a*), (IV *b*) et (IV *c*)].

IDENTIFICATION DES COMPOSÉS. — (II *a*) et (IV *a*) sont des pyrazolines-2 correspondant aux deux sens d'addition possibles : (II *a*) présente en ultraviolet une absorption caractéristique des pyrazolines-2 conjuguées avec une fonction ester ($\lambda_{max}^{EtOH} = 282$ nm, $\log \varepsilon = 4{,}06$) et en infrarouge une bande de vibration caractéristique d'un ester conjugué ($\nu = 1680\ cm^{-1}$) [2] (IV *a*) présente en ultraviolet une absorption ($\lambda_{max}^{EtOH} = 358$ nm, $\log \varepsilon = 4{,}04$) voisine de celle de l'hydrazone du *p*-nitrobenzaldéhyde ($\lambda_{max}^{EtOH} = 343$ nm, $\log \varepsilon = 4{,}10$) et en infrarouge une bande de vibration correspondant à un ester non conjugué ($\nu = 1720\ cm^{-1}$).

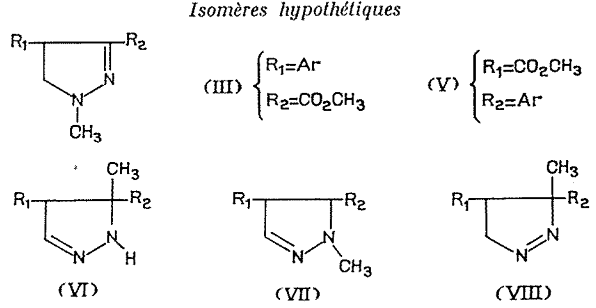
(V *a*) a été identifié de la manière suivante : sa microanalyse confirme une formule brute $C_{12}H_{13}O_4N_3$; son spectre de RMN présente deux singulets dont les intégrations correspondent chacunes à l'absorption de trois protons ($\delta = 3{,}67$ et $\delta = 2{,}17$) : le premier attribuable au méthyle de l'ester et le second à un groupement méthyle dont il nous faut maintenant situer la position sur l'hétérocycle. Les formules théoriquement envisageables sont représentées sur le tableau II.

Les formes (VI) peuvent être éliminées à cause de l'absence en infrarouge de bande de vibration N—H à 3 300 cm^{-1}. Les formes (VII), (VIII) et (III *a*) sont par ailleurs incompatibles avec le spectre ultraviolet de (V *a*) : ce spectre présente une absorption à 382 nm ($CHCl_3$ $\log \varepsilon = 4{,}10$) tout à fait analogue à celle de la méthyl-hydrazone du *p*-nitrobenzaldéhyde ($\lambda_{max}^{CHCl_3} = 372$ nm, $\log \varepsilon = 4{,}26$). Au contraire, le chromophore nitrophényle que l'on devrait rencontrer chez les formes (VII), (VIII) et (III) absorbe vers 280 nm.

Le spectre infrarouge de (V *a*) présente une bande de vibration à 1720 cm^{-1} caractéristique d'un ester non conjugué tout à fait compatible avec la structure proposée.

TABLEAU II

Isomères hypothétiques



(V *a*) est donc une pyrazoline-2 ne différant de (IV *a*) que par la présence en position 1 d'un groupement méthyle. Le spectre de RMN du mélange réactionnel provenant de (I *a*) présente deux pics supplémentaires, étrangers aux pyrazolines (II *a*), (IV *a*) et (V *a*); le premier à $\delta = 1{,}85$ et le second à 3,68.

Nous attribuons ces deux pics à un composé unique que nous nommons (III *a*), l'étude des produits de réaction de (I *b*) et (I *c*) nous permettra d'identifier (III *a*).

TABLEAU III

(I *b*) + CH_2N_2	Éther →	(II *b*) + (IV *b*)	(2 sens d'addition, pas de N-méthylation)
	$CHCl_3$ →	(II *b*) + (IV *b*) + (III *b*) + (V *b*)	(2 sens d'addition deux N-méthylations)
(I *c*) + CH_2N_2	Éther →	(II *c*)	(1 sens d'addition, pas de N-méthylation)
	$CHCl_3$ →	(II *c*) + (III *c*) + (V *c*)	(2 sens d'addition, deux N-méthylations)

L'addition du diazométhane à (I *b*) et (I *c*) conduit, dans le premier cas, à un mélange de deux pyrazolines-2 (II *b*) et (IV *b*) et dans le second à une seule pyrazoline-2 (II *c*). (II *c*) absorbe en infrarouge à 1680 et 3 300 cm^{-1}; (II *c*) est donc une pyrazoline-2 conjuguée avec l'ester, et par là-même identifiée.

(II *b*) et (IV *b*) correspondent aux deux sens d'addition. Lorsqu'on remplace l'éther par du chloroforme (I *b*) et (I *c*) conduisent à des mélanges complexes où l'on retrouve à côté de (II *b*) et (IV *b*) d'une part, et (II *c*) de l'autre, des composés méthylés qui ont été isolés sous forme de mélanges cristallins.

Dans le cas de (I *b*), il s'agit d'un mélange de (III *b*) et de (V *b*) que nous avons pu enrichir à 80 % en (III *b*), et dans le cas de (I *c*) d'un mélange de (III *c*) et de (V *c*) que nous avons pu enrichir à 90 % en (III *c*).

Les microanalyses des mélanges cristallins correspondent à la même formule brute que (V *a*). Les spectres de RMN de (III *b*) et (III *c*) ont chacun deux singulets dont les intégrations correspondent à 3 protons; les groupements méthoxycarbonyle absorbent à $\delta = 3{,}68$ dans les deux cas; le second singulet correspond à un groupement méthyle pouvant appartenir à l'une des formes (III), (V), (VI), (VII) ou (VIII) du tableau III [$\delta = 1{,}85$ dans le cas de (III *b*) et $\delta = 1{,}78$ dans le cas de (III *c*)].

En infrarouge, (III *b*) et (III *c*) absorbent à 1680 cm^{-1} mais non à 3 300 cm^{-1}; seule la forme (III) est compatible avec ces propriétés.

(V *b*) et (V *c*) présentent chacun en RMN, à côté de l'absorption des méthoxycarbonyles [$\delta = 3{,}67$ pour (V *b*) et $\delta = 3{,}65$ pour (V *c*)], une absorption à $\delta = 2{,}17$, valeur identique à celles rencontrées pour le N-méthyle chez (V *a*); (V *b*) et (V *c*) ont donc vraisemblablement la structure (V).

Le composé non identifié (III *a*) absorbe en RMN à $\delta = 1{,}85$, cette valeur peut être rapprochée des absorptions de (III *b*) et de (III *c*) que nous avons identifiées ($\delta = 1{,}85$ et $\delta = 1{,}78$), nous en déduisons pour (III *a*) la structure proposée.

Les pyrazolines méthylées du type (III) et (V) sont des pyrazolines-2 ne différant de celle du type (II) et (IV) que par le fait qu'elles présentent en position 1, un groupement méthyle. On peut alors supposer que les isomères méthylés correspondent à une méthylation du groupement N—H des produits initiaux, l'agent méthylant étant l'excès de diazométhane présent dans le milieu réactionnel.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mis en présence de diazométhane les composés non méthylés (II *a*), (IV *a*) et (II *c*). Nous ne sommes jamais arrivés à mettre en évidence, de cette manière, les pyrazolines méthylées correspondantes. La méthylation des pyrazolines ne doit donc pas passer par cette voie.

Si la méthylation ne semble pas pouvoir se faire sur la pyrazoline-2, on doit alors supposer qu'elle a lieu ou bien sur la pyrazoline-1 intermédiaire, ou bien lors de l'isomérisation de la pyrazoline-1 en pyrazoline-2.

Ce travail a été accompli avec la collaboration technique de M. R. Badon.

N. B. — Les spectres infrarouges ont été pris dans le nujol.

(*) Séance du 2 octobre 1972.

(1) C. H. Jacobs, *Heterocyclic compounds*, Elderfield, J. Wiley and Sons, V, New-York, 1957, p. 92.

(2) N. El-Ghandour, O. Henri-Rousseau et J. Soulier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2754.

Laboratoire de Chimie organique,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Centre Universitaire,
avenue de Villeneuve,
66000 *Perpignan,*

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DE 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-QUINZIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE : NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1972

TABLES SEMESTRIELLES

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1972

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Hydrolyse des complexes de l'or* (I). Note (*) de Mme Marie-Claude Gadet et M. Jacques Pouradier, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

S'ils ne sont pas stabilisés par un excès de coordinat, les complexes de l'or (I) évoluent lentement en solution aqueuse et donnent naissance à des composés hydroxylés. Le degré de substitution dépend de la concentration des ions hydroxyle et de la dissociabilité du complexe, la transformation touchant principalement les complexes dont les potentiels normaux sont élevés et ne se manifestant qu'en milieu très alcalin avec les autres.

Cette Note envisage plus particulièrement le comportement des aurochlorures et des aurobromures et donne quelques indications sur celui des aurothiocyanates.

Technique opératoire. — L'hydrolyse des complexes de l'or (I) a été étudiée potentiométriquement sur des solutions aureuses dont on a fait varier progressivement le pH. Les solutions, préparées à partir d'aurichlorure ou d'auribromure réduits partiellement par addition contrôlée de sulfite, contiennent un excès d'or (III) afin de diminuer le risque de dismutation. Leur teneur en coordinat libre est ajustée avec du chlorure de sodium ou du bromure de potassium.

Après chaque ajout de base (soude ou potasse) on suit l'évolution du pH et du potentiel de la pile :

Électrode d'or	Solution aqueuse d'or (I)	Électrode de référence au calomel

jusqu'à obtention de valeurs invariantes, ce qui peut demander plusieurs heures et même parfois plusieurs jours. Dans ces conditions, malgré les précautions prises pour éviter les dismutations, l'instabilité des ions aureux limite les possibilités d'investigation sur une même solution et certains résultats, marqués d'un astérisque dans les tableaux ci-après, proviennent d'un nombre restreint de mesures indépendantes.

Les solutions, placées dans une cuve à double paroi, sont thermorégulées à $25 \pm 0{,}5^\circ$ et maintenues sous atmosphère inerte (azote R).

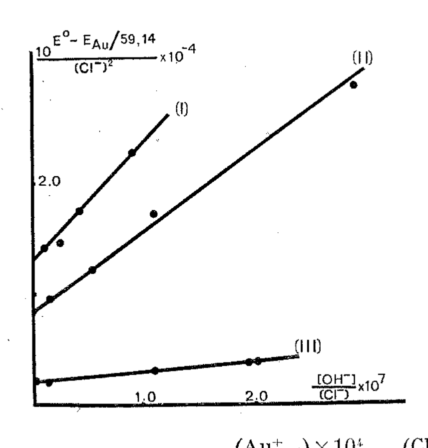
Interprétation des résultats. — Par analogie avec le comportement des sels d'or (III) [(1), (2)], les données expérimentales ont été analysées

mathématiquement en supposant que deux réactions successives interviennent :

(1) $$Au\,X_2^- + OH^- \rightleftharpoons Au\,X\,(OH)^- + X^-,$$

(2) $$Au\,X\,(OH)^- + OH^- \rightleftharpoons Au\,(OH)_2^- + X^-,$$

et on a vérifié que ces équilibres rendent correctement compte de l'ensemble des résultats.



	$(Au^+_{total}) \times 10^4$	$(Cl^-) \times 10^2$
(I)........................	0,61	9,6
(II)........................	1,06	1,0
(III)........................	3,92	9,2

Pour ne pas être gêné par les fluctuations de réponses aux pH élevés, on a considéré tout d'abord la première constante d'équilibre

(3) $$K_{0-1} = \frac{[Au\,X_2^-]\,[OH^-]}{[Au\,X\,(OH)^-]\,[X^-]}$$

et porté l'attention sur les essais qui, par les faibles quantités de base mises en œuvre, ne risquaient pas d'être affectés notablement par la seconde substitution. L'activité de AuX_2^- restant après l'hydrolyse partielle est liée au potentiel E_{Au} de l'électrode indicatrice par la relation classique

(4) $$E_{Au} = E^0 + \frac{RT}{F}\,Log\,\frac{[Au\,X_2^-]}{[X^-]^2},$$

où E^0 désigne le potentiel standard du système $Au\,X_2^-/Au^0$, à savoir + 1148 mV pour $AuCl_2^-$ ([3]) et + 960 mV pour $AuBr_2^-$ ([4]) à 25°.

La similitude de comportement des électrolytes 1-1, hydracides mis à part, permet d'assimiler les coefficients d'activité des ions complexes au coefficient γ de l'halogénure alcalin en équilibre et l'introduction de ces coefficients dans les équations (3) et (4) exprimées en fonction de la concen-

TABLEAU I

(Cl^-)	Concentration totale en or (I) $(Au^+_{total}) \times 10^4$	Concentration totale en or (I) et (III) $\times 10^4$	Intervalle de pH expérimenté	pK_{0-1}
$9,6.10^{-3}$	0,33	4,0	3,2–5,5	6,66
$1,0.10^{-2}$	1,02	4,0	4,1–5,5	6,85
$1,0.10^{-2}$	1,06	4,0	3,5–6,5	6,68
$9,1.10^{-2}$	0,55	2,0	2,3–6,2	6,45
$9,2.10^{-2}$	3,92	10,0	2,8–6,3	6,58
$9,2.10^{-2}$	6,66	20,0	4,2–5,7	6,82
$9,6.10^{-2}$	0,61	4,0	4,7–5,9	6,82
$4,7.10^{-1}$	1,66	4,0	5,5–7,5	6,27*
$7,9.10^{-1}$	2,95	4,0	3,2–5,8	6,80*

Moyenne : 6,66; Écart-type : $\sigma = 0,20$.

TABLEAU II

(Br^-)	Concentration totale en or (I) $(Au^+_{total}) \times 10^4$	Concentration totale en or (I) et (III) $\times 10^4$	Intervalle de pH expérimenté	pK_{0-1}
$1,0.10^{-3}$	0,09	6,7	3,6–4,9	5,91
$1,0.10^{-3}$	0,40	4,0	3,3–5,9	5,41
$2,0.10^{-3}$	0,09	6,7	3,7–5,3	5,97
$2,0.10^{-3}$	0,40	2,0	3,8–6,1	5,39
$2,0.10^{-3}$	0,80	6,8	3,6–5,0	5,18
$2,0.10^{-3}$	0,80	6,8	3,6–6,8	5,53
$1,0.10^{-1}$	4,00	6,8	3,2–7,3	5,56
$5,0.10^{-1}$	2,00	3,4	3,5–7,8	5,22
1,0	1,74	3,4	3,5–7,9	5,60
1,0	4,00	6,8	3,9–5,0	5,54
1,0	5,20	6,8	3,1–7,2	5,50

Moyenne : 5,53; Écart-type : $\sigma = 0,25$.

tration totale (Au^+_{total}) de l'or (I) dans la solution conduit à

$$(5) \qquad \frac{10^{\frac{(E^0 - E_{Au})}{59,14}}}{(X^-)^2} = \frac{1}{(Au^+_{total})} \left[1 + \frac{[OH^-]}{(X^-)\, K_{0-1}} \right].$$

Ce système de coordonnées qui, à l'exception de K_{0-1}, ne fait intervenir que des termes mesurables, présente le double avantage de fournir une relation linéaire à concentration en or (I) constante et de permettre un recoupement avec les données analytiques, l'ordonnée à l'origine devant correspondre à la concentration (Au^+_{total}) déduite de la quantité de sulfite ajouté et de la teneur en or (I) des sels employés. Ces deux prévisions sont bien vérifiées par l'expérience (*cf.* la figure où sont reportés quelques exemples) et les constantes d'équilibre ainsi déterminées sont indiquées dans les tableaux I et II en regard des conditions expérimentales.

Ces ensembles de valeurs, analysés statistiquement, ne révèlent aucune variation systématique du paramètre K vis-à-vis des concentrations des divers solutés. Ils justifient a posteriori les hypothèses à la base des calculs et montrent que les constantes d'équilibre ainsi déterminées caractérisent bien les complexes envisagés.

A 25°, on a

$$AuCl_2^-/AuCl(OH)^- : \quad pK_{0-1} = 6,6_6;$$
$$AuBr_2^-/AuBr(OH)^- : \quad pK_{0-1} = 5,5_3.$$

Ces pK correspondent à des variations d'enthalpie libre ΔG de $-9,1$ et $-7,5$ kcal.mole^{-1}.

Signalons pour information que d'après une étude similaire en cours sur l'aurodithiocyanate, le pK de la substitution $Au(SCN)_2^-/Au(SCN)(OH)^-$ est de l'ordre de 2,5 à 60°.

L'instabilité à haut pH des systèmes étudiés a faussé la plupart des mesures et seuls quelques résultats afférents aux complexes chlorés peuvent être retenus. D'après ceux-ci, le pK de la seconde ionisation $AuCl(OH)^-/Au(OH)_2^-$ est égal à $6,0 \pm 1,0$.

En conclusion de toutes ces valeurs, les potentiels standard des complexes hydroxylés de l'or (I) sont :

$AuCl(OH)^-$	+0,75 V
$AuBr(OH)^-$	+0,63
$Au(OH)_2^-$	+0,4

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) N. Bjerrum, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 57, 1948, p. 432-445.
(2) H. Chateau, M.-C. Gadet et J. Pouradier, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 269-271.
(3) J. Pouradier, M.-C. Gadet et H. Chateau, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 203-216.
(4) J. Pouradier et M.-C. Gadet, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 1181-1186.

Centre de Recherches Kodak-Pathé, 30, rue des Vignerons, 94300 Vincennes, Val-de-Marne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Etude d'un plasma d'argon sous pression comme source de haute température.* Note (*) de MM. **Raymond Flamand** et **Jean-Pierre Traverse**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les caractéristiques d'un arc court, fonctionnant dans l'argon sous pression au centre d'une sphère réflectrice, ont été déterminées en vue de son utilisation comme source de référence à haute température.

On peut prévoir théoriquement l'émission d'un rayonnement semblable à celui du corps noir par un plasma d'argon; celui-ci doit être à très haute température, et se présenter sur une longueur et sous une pression telles que le produit de ces deux grandeurs soit élevé. De ce fait plusieurs études en cours [(1), (2)] se sont orientées vers l'utilisation de plasmas d'argon sous pression comme étalons de rayonnement; le plasma d'argon est alors créé dans un arc électrique stabilisé par des anneaux réfrigérés centrés sur l'arc. Notre dispositif expérimental est totalement différent : la source étudiée correspond à un arc court sur lequel est reconcentré son propre rayonnement (3).

Le schéma général de l'appareil (*fig.* 1) montre la disposition du système optique placé à l'intérieur de l'enceinte cylindrique sous pression. L'arc est formé entre l'anode 6 et la cathode 5 au centre optique commun des deux miroirs hémisphériques 8 et 9; ceux-ci réfléchissent le rayonnement émis par l'arc sur lui-même. Le tube en silice transparente 7, de forme cylindrique et ouvert aux deux extrémités, est destiné à stabiliser l'arc sous pression ainsi que cela a été exposé précédemment (4).

Certaines caractéristiques de l'arc fonctionnant en l'absence du dispositif de reconcentration du rayonnement ont été données dans une Note précédente (5). L'application de ce dispositif les modifie sensiblement. En ce qui concerne la brillance énergétique du plasma, on note une homogénéisation de la colonne d'arc; la brillance de la région anodique, normalement la plus faible, augmente en effet très fortement, alors que la brillance de la région cathodique est peu modifiée. Ainsi quand on compare deux arcs de même puissance électrique par unité de longueur (1 kW/mm), on constate que la brillance anodique peut être plus que doublée par reconcentration du rayonnement. Simultanément la répartition spectrale de l'énergie rayonnée de la région anodique tend à se rapprocher de celle de la région cathodique. En ce qui concerne les brillances énergétiques totales, les effets précédents se conjuguent avec ceux de l'augmentation de pression, pour tendre à une uniformisation apparente presque totale de la colonne d'arc vers 200 bars.

Des conditions favorables au fonctionnement de l'arc correspondent à des valeurs de puissance électrique dissipée dans l'arc de l'ordre de 1 kW/mm; nous avons plus particulièrement étudié un arc de 5 kW et de 5 mm par rapport aux critères d'une source étalon.

Nous avons déterminé la température de brillance spectrale du plasma à l'aide de deux méthodes différentes, par pyrométrie optique à 0,35 et 0,65 μ et par spectroscopie dans un domaine spectral compris entre 0,29 et 0,70 μ. Une lampe à ruban de tungstène dont le ruban est porté à une température vraie de 2 700 à 2 900 K a été utilisée comme étalon secondaire.

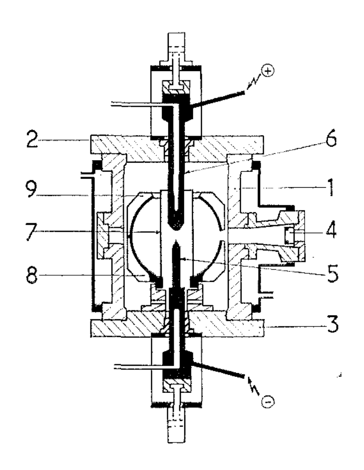


Fig. 1. — Schéma du dispositif utilisé.

1 : capacité cylindrique; 2 : flasque supérieur; 3 : flasque inférieur; 4 : fenêtre de visée; 5 : cathode; 6 : anode; 7 : tube en silice transparente; 8 et 9 : miroirs hémisphériques concentrateurs.

Les rapports entre les intensités spectrales de l'arc et celles de la lampe varient d'environ 10^2 (à 0,7 μ) à environ 10^5 (à 0,3 μ). Le rayonnement de l'arc est donc atténué à l'aide de filtres optiques calibrés. La mesure se fait alors dans le domaine de linéarité de la chaîne de mesure du monochromateur à réseau utilisé, ou dans la gamme standard des pyromètres (1500-3 200°C).

Les résultats obtenus par la méthode pyrométrique apparaissent sur la figure 2. On constate que pour la région cathodique et aussi bien à 0,65 qu'à 0,35 μ :

1° la température est de l'ordre de 6100 K pour une pression de 40 bars;

2° la température décroît avec la pression dans le domaine étudié (40 à 200 bars).

Pour la région anodique, à 0,65 μ, la température est inférieure à celle de la région cathodique et décroît avec la pression.

Les mesures spectroscopiques (*fig.* 3) mettent en évidence que les températures de brillance spectrale restent pratiquement constantes en fonction de la longueur d'onde entre 0,29 et 0,7 μ. Elles sont égales à 6 000 K environ; il semble qu'elles restent pratiquement constantes en fonction de la pression.

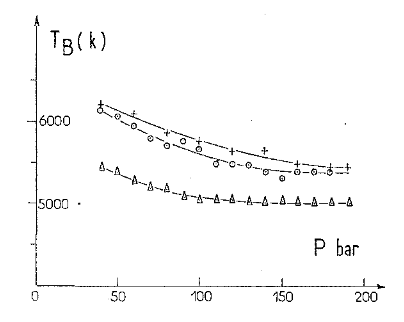


Fig. 2. — Température de brillance spectrale T_B d'un arc de 5 kW et 5 mm en fonction de la pression P. + région cathodique, $\lambda = 0,35\ \mu$; ⊙ région cathodique, $\lambda = 0,65\ \mu$; △ région anodique, $\lambda = 0,65\ \mu$. (Mesures pyrométriques.)

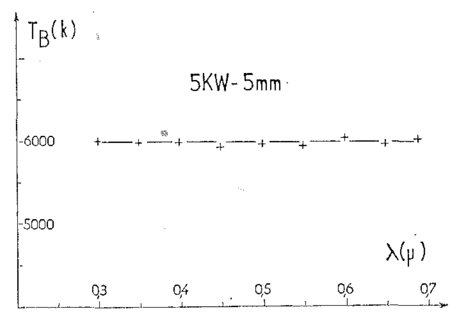


Fig. 3. — Température de brillance spectrale T_B d'un arc de 5 kW et 5 mm en fonction de la longueur d'onde. (Mesures spectroscopiques.)

Il n'a pas été effectué de correction pour tenir compte du fait que la source se trouve dans un milieu d'indice légèrement différent de celui de l'air. Il s'agit donc dans chaque cas de valeurs apparentes.

On note aux pressions moyennes un assez bon accord entre les valeurs trouvées par les deux méthodes. Aux fortes pressions les valeurs déterminées par pyrométrie s'écartent par défaut des valeurs trouvées par la méthode spectroscopique. Ce phénomène peut être relié aux conditions très différentes de visée dans les deux cas. Les pyromètres optiques ne permettent pas de viser dans les conditions présentes des surfaces inférieures à plusieurs millimètres carrés. On est alors géné par l'hétérogénéité apparente des températures sur toute la surface; ce phénomène empêche sans doute de mesurer la température la plus élevée. Par contre dans le cas du monochromateur on a isolé des plages plus étroites ($1 \times 0,4$ mm).

Il apparaît que sous certaines conditions le plasma présente une température de brillance très élevée et uniforme dans un domaine spectral étendu. On note l'intérêt de ces résultats pour la réalisation d'une source de référence à très haute température, notamment dans l'ultraviolet, domaine où il existe peu de sources à rayonnement intense.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) C. Goldbach, G. Nollez et R. Peyturaux, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 12, 1972, p. 1089-1104.
(2) U. Bauder, *J. Appl. Phys.*, 39, n° 1, 1968, p. 148-152.
(3) R. Flamand, *D. E. S.*, Perpignan, mars 1972.
(4) J.-P. Traverse, R. Aumont et A. Chanconie, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1841.
(5) J.-P. Traverse et R. Aumont, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 23.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C. N. R. S.,
B. P. n° 5 *Odeillo*,
66120 *Font Romeu*,

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence, par la résonance paramagnétique électronique, de l'interaction entre l'ammoniac et certains centres réducteurs à la surface de l'alumine amorphe.* Note (*) de MM. **Abdelhamid Ghorbel, Can Hoang-Van** et **Stanislas Jean Teichner**, présentée par M. Georges Champetier.

Le tétracyanoéthylène (TCNE) donne à température ambiante, au contact de l'alumine amorphe, un complexe de transfert de charge ($TCNE^-$) formé aux dépens des centres réducteurs du solide, dont la concentration superficielle et la nature dépendent de la température du traitement activant préalable, sous vide, de l'alumine. L'adsorption irréversible de l'ammoniac à 260°C sur l'alumine amorphe activée, soit à 465°C, soit à 630°C sous vide, fait diminuer la concentration superficielle des ions négatifs $TCNE^-$, susceptibles de se former par la suite au contact du TCNE. Cependant, alors que le traitement ultérieur sous vide à 450°C de l'alumine activée à 465°C régénère partiellement les centres réducteurs, car la concentration superficielle en ions $TCNE^-$, formés par la suite, se rapproche de celle observée sur l'alumine non traitée à l'ammoniac, le traitement sous vide à 530°C de l'alumine activée à 630°C est sans effet sur la régénération de la concentration initiale en centres réducteurs. Il est supposé que la nature des centres réducteurs donnant le complexe $TCNE^-$ et susceptibles d'être inhibés par l'ammoniac, créés à la surface de l'alumine amorphe par un traitement thermique sous vide, change avec la température de ce traitement, suivant que celle-ci est supérieure ou inférieure à 550°C.

La chimisorption de l'ammoniac, composé basique, est couramment utilisée pour la détermination des propriétés acides des catalyseurs oxydes [(1) à (9)], du fait de la stabilité de NH_3 aux températures élevées, dans les conditions mêmes de la réaction catalysée par ces oxydes et du fait de l'accessibilité de NH_3 dans les pores de faible rayon du solide. Cependant, l'interprétation des résultats de cette chimisorption se complique souvent par l'aptitude de l'ammoniac à s'adsorber sur des sites autres que les sites acides [(4), (6), (7)] qui peuvent également conduire à la transformation de cet adsorbat aux températures élevées [(4), (10)]. Ainsi, dans une étude de l'adsorption d'ammoniac sur l'alumine gamma préalablement déshydratée à 800°C, Peri (4) a mis en évidence, par spectrométries de masse et infrarouge, l'existence des ions NH_2^- et $NH^=$, représentant 10 % environ de l'adsorption totale de l'ammoniac. Ces ions se formeraient par interaction avec certains sites basiques de l'alumine qui seraient simultanément réducteurs, tels que les ions $O^=$ superficiels.

Mais si l'ammoniac est d'une part adsorbé sur des centres acides et d'autre part réagit avec des sites réducteurs (comme $O^=$) les modifications apportées par adsorption de l'ammoniac au caractère réducteur des alumines pourraient être décelées par la R. P. E.

Dans ce but, nous avons étudié l'action de l'ammoniac sur les centres réducteurs (formation de $TCNE^-$) de deux échantillons d'alumine amorphe, préalablement activés sous vide (10^{-6} Torr), soit à 465°C (échantillon A),

soit à 630°C (échantillon B). La préparation de l'alumine amorphe par voie aqueuse ainsi que l'évolution, avec la température d'activation préalable sous vide, de son caractère oxydoréducteur, ont été décrites précédemment [([11]), ([12])]. Il a notamment été mis en évidence le fait que suivant que la température d'activation préalable de l'alumine soit inférieure ou supérieure à 550°C, la nature des centres oxydoréducteurs formés change. Le comportement vis-à-vis de l'ammoniac des échantillons A et B est donc susceptible d'être différent.

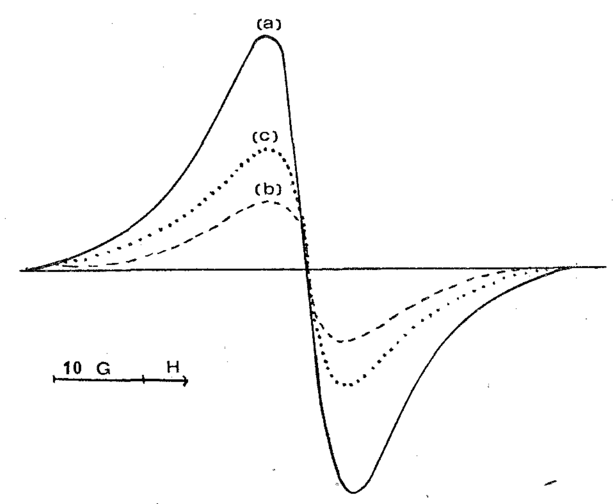


Fig. 1. — Effet de l'ammoniac sur les centres réducteurs de l'alumine amorphe activée sous vide à 465°C.

(*a*) Échantillon activé sous vide à 465°C (A);
(*b*) A + NH_3 (100 Torr, 260°C, 30 mn) + désorption 1 h à 260°C;
(*c*) (*b*) + désorption 1 h à 450°C.

Aussi avons-nous enregistré les spectres R. P. E. des radicaux $TCNE^-$ formés à température ambiante aux dépens des centres réducteurs de l'alumine ([12]). La double intégration de la courbe enregistrée fournit la concentration en radicaux $TCNE^-$.

Les figures 1 et 2 représentent les spectres R. P. E. des radicaux $TCNE^-$ des échantillons A et B ayant subi l'activation préalable (courbes *a* et *a'*) ou ayant ensuite adsorbé de l'ammoniac à 260°C puis désorbés sous vide à des températures croissantes (courbes *b*, *c* et *b'*, *c'*). Ces résultats indiquent que l'ammoniac fixé irréversiblement à 260°C réagit avec les centres réducteurs des échantillons A et B, puisque l'intensité du signal R. P. E. du radical $TCNE^-$, formé ultérieurement, diminue dans les deux cas (courbes *b* et *b'* des figures 1 et 2). Cependant le chauffage sous vide à 450°C de l'échantillon A ayant adsorbé de l'ammoniac régénère une fraction de centres réducteurs susceptibles de réagir avec le TCNE (*fig.* 1 *c*). En

revanche, pour l'échantillon B, le chauffage sous vide, même à 530°C, n'augmente pratiquement pas la concentration en centres réducteurs présents sur cet échantillon après l'adsorption d'ammoniac (*fig* 2 *c'*).

Puisque les températures d'activation préalables des deux échantillons A et B sont différentes (465 et 630°C) et situées de part et d'autre de la température de 550°C, les centres réducteurs sont de nature différente [12]. Ceux de l'échantillon A sont constitués essentiellement par des groupes hydroxyles superficiels alors que ceux de l'échantillon B, déshydraté davantage sont des ions oxygène O^- adjacents [1].

Comme l'ammoniac réagit avec les centres réducteurs, puisque le nombre de ces centres, susceptibles de former les radicaux $TCNE^-$, diminue après

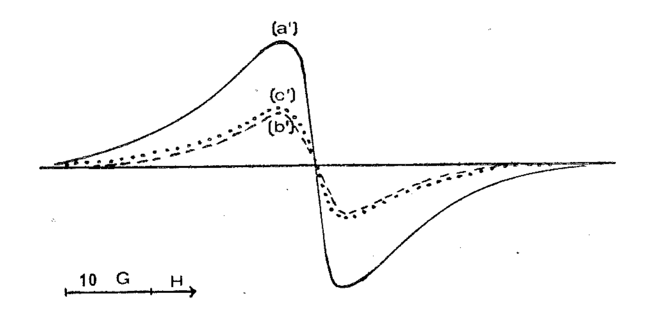


Fig. 2. — Effet de l'ammoniac sur les centres réducteurs de l'alumine amorphe activée sous vide à 630°C.

(*a'*) Échantillon activé sous vide à 630°C (B);
(*b'*) B + NH_3 (100 Torr, 260°C, 30 mn) + désorption 1 h à 260°C;
(*c'*) (*b'*) + désorption 1 h à 530°C.

adsorption d'ammoniac, la nature de cette interaction est différente selon la nature des centres. Les centres formés sur l'alumine amorphe par activation au-dessous de 550°C (échantillon A), inhibés par l'ammoniac, peuvent être ensuite régénérés en partie par désorption, alors que ceux formés au-dessus de 550°C (échantillon B), ne sont par régénérables. Ces résultats s'expliquent à la lumière des travaux de Peri [4] concernant l'alumine gamma activée à 800°C. L'interaction entre l'ammoniac et les centres réducteurs de l'échantillon B pourrait conduire à la formation d'ions NH_2^- ou NH^-, fortement retenus. Par contre l'adsorption d'ammoniac sur les centres réducteurs de l'échantillon A serait de nature moléculaire.

L'ensemble des résultats résumés dans cette note souligne le rôle complexe que peut jouer la molécule, essentiellement basique, d'ammoniac. Notamment, dans les expériences d'empoisonnement, dit « sélectif », des sites

acides d'un catalyseur solide, où le poison est l'ammoniac, il importe d'envisager également l'inhibition par ce composé des sites basiques, simultanément réducteurs. Cet empoisonnement complexe est mis en évidence dans la réaction d'isomérisation du butène-1 en *cis* et *trans* butène-2, qui sera décrite dans une prochaine publication.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) A. N. Webb, *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1957, p. 261.
(2) R. T. Barth et E. V. Ballou, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 1080.
(3) D. S. Maciver, H. H. Tobin et R. T. Barth, *J. Catal.*, 2, 1963, p. 485.
(4) J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 220 et 231.
(5) H. Dunken, P. Fink et E. Pilz, *Chem. Techn.*, 8, 1966, p. 490.
(6) J. Bandiera et C. Naccache, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2637.
(7) C. Hoang-Van, A. Ghorbel, J. Bandiera et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(8) M. Popowicz et S. Malinowski, *Przem. Chem.*, 51, 1972, p. 92.
(9) J. Medema, J. J. G. M. Van Bokhoven et A. E. T. Kuiper, *J. Catal.*, 25, 1972, p. 238.
(10) J.-P. Contour, J. Pagniet et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 75.
(11) C. Hoang-Van et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1498.
(12) C. Hoang-Van, A. Ghorbel et S. J. Teichner, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 437.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la polarité du dioxanne et son application comme solvant dans les mesures du moment dipolaire.* Note (*) de M. **Józef Hurwic** et Mme **Marie-Françoise Pelliccia-Galand**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a démontré que le dioxanne est peu polaire ou presque non polaire et l'effet du dioxanne observé dans les mesures du moment dipolaire de certains composés provient d'interactions spécifiques soluté-solvant.

Dans tous les travaux publiés sur l'effet du dioxanne dans la détermination du moment dipolaire, on traite, dans les calculs, ce solvant comme non polaire. Ce procédé est justifié par certaines mesures [(1), (2), (3)] en accord avec les recherches [(4), (5), (6)] suivant lesquelles la grande majorité des molécules du dioxanne se trouve sous forme symétrique chaise. Cependant, d'autres auteurs [(7) à (14)] ont trouvé pour le moment dipolaire du dioxanne une valeur $\mu \neq 0$. Toutes les valeurs obtenues jusqu'à maintenant sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

Moment dipolaire du dioxanne d'après la littérature

État ou solvant	t (°C)	μ (D)	Auteur	Année	Référence
Gaz	65-115	0	Schwingel et Greene	1934	(1)
	55-205	0,43-0,49	Kubo	1935	(7)
Liquide	25	0,45	Smyth et Walls	1931	(8)
	50	0,47	» »	1931	(8)
	14-85	0	Vaughan	1939	(2)
	25	0,3	Eisinger	1958	(9)
Benzène	25	0,45	Sängenwald et Weissberger	1929	(10)
	25	0,4	Williams	1930	(11)
	20	0,40	Hunter et Partington	1933	(12)
	–	0	Mauret	1954	(3)
Cyclohexane	25	0,21	Kortüm et Walz.	1953	(13)
Non indiqué	–	0,3	Cohen-Henriquez	1934	(14)

Devant cette diversité des résultats, il nous a paru nécessaire de répéter les mesures et de les étendre à d'autres solvants (tableau II). Celles-ci ont été effectuées à 25°C en utilisant la méthode et l'appareillage décrits dans un travail précédent (15). La précision de détermination est ± 0,02 D.

Tableau II

Moment dipolaire du dioxanne dans différents solvants

Solvant	Benzène	n-heptane	n-hexane	Cyclohexane
μ (D)	0,45	0,33	0,32	0,30

A ces résultats, on peut ajouter la valeur $\mu = (0,39 \pm 0,02)$ D trouvée pour le dioxanne liquide pur en utilisant la formule d'Onsager ([16]) simplifiée par Böttcher ([17]) :

$$\mu^2 = \frac{9\,k\,\mathrm{TM}}{4\,\pi\,\mathrm{N}\,\rho}\,\frac{(\varepsilon - n_{\mathrm{D}}^2)\,(2\,\varepsilon - n_{\mathrm{D}}^2)}{\varepsilon\,(n_{\mathrm{D}}^2 + 2)^2}, \tag{1}$$

où, ainsi que dans les formules suivantes, les symboles ont la signification habituelle.

Dans tous les cas considérés, sauf les solutions benzéniques, on a obtenu, pour le dioxanne, $\mu \cong 0,3$ D. La valeur plus élevée dans les solutions benzéniques provient évidemment de certaines interactions soluté-solvant. Peut-être que le benzène favorise la conformation bateau. Si notre hypothèse est juste, il devrait exercer la même influence sur le tétrahydropyrane qui a une molécule semblable à celle du dioxanne. Mais par suite de la substitution d'un atome polaire d'oxygène par le groupement CH_2 peu polaire, le tétrahydropyranne devrait avoir pratiquement le même moment dipolaire qu'il se trouve dans l'une ou l'autre de ses deux conformations. Donc, contrairement au dioxanne, son moment dipolaire ne devrait pas augmenter en solutions benzéniques par rapport à sa valeur dans les solvants inertes. Nos quatre valeurs (tableau III) sont presque identiques et proches des résultats trouvés dans la littérature [([18]), ([19])].

TABLEAU III

Tétrahydropyranne dans différents solvants

Solvant..........	Benzène	Cyclohexane	*n*-heptane	*n*-hexane
μ (D)...........	1,63	1,62	1,60	1,62

Si notre hypothèse se vérifie, on peut s'attendre aussi à une certaine influence de la température sur le moment dipolaire du dioxanne en benzène, ce qui est le sujet d'un travail en cours.

En tenant compte des perturbations importantes qui pourraient se produire dans le dioxanne sous l'influence du benzène, indépendamment du caractère de cette interaction, on peut donc comme valeur du moment dipolaire du dioxanne prendre la valeur un peu supérieure à 0,3 D. A cause de cette polarité, il faut calculer l'effet du dioxanne, dans les solutions dioxanniques par rapport aux solutions benzéniques de la substance étudiée à partir de la formule (1) adaptée aux mélanges binaires :

$$\frac{(\varepsilon - n_{\mathrm{D}}^2)\,(2\,\varepsilon + n_{\mathrm{D}}^2)\,(x_1\,\mathrm{M}_1 + x_2\,\mathrm{M}_2)}{\varepsilon\,(n_{\mathrm{D}}^2 + 2)^2\,\rho} = \frac{4\,\pi\,\mathrm{N}}{9\,k\,\mathrm{T}}\,(\mu_1^2\,x_1 + \mu_2^2\,x_2), \tag{2}$$

où x est la fraction molaire et l'indice 1 correspond au solvant (benzène ou dioxanne), l'indice 2 à la substance étudiée.

Nous avons appliqué ce calcul aux résultats expérimentaux relatifs à quatre composés polaires dans des solutions benzéniques et dioxan-

niques obtenus par Cumper et Singleton [20] qui ont déterminé le moment dipolaire par la méthode des solutions diluées (tableau IV). Dans nos calculs, nous avons pris pour le benzène $\mu_1 = 0$ et pour le dioxanne $\mu_1 = 0,3$ D, et nous avons utilisé les données concernant les solutions les plus concentrées ($x_2 \geq 0,01$) pour éviter des erreurs possibles dans les solutions très diluées. Par interpolation ou extrapolation nous avons ramené le résultat pour la solution benzénique et celui pour la dioxannique à la même fraction molaire.

TABLEAU IV

Effet du dioxanne suivant les mesures de Cumper et Singleton
(μ_{2B} = moment dipolaire en benzène; μ_{2D} en dioxanne; $\Delta\mu = \mu_{2D} - \mu_{2B}$)

	D'après la méthode des solutions diluées			D'après la méthode d'Onsager et Böttcher			
Composé	μ_{2B} (D)	μ_{2D} (D)	$\Delta\mu$ (D)	x_2	μ_{2B} (D)	μ_{2D} (D)	$\Delta\mu$ (D)
Aniline.	1,53	1,78	0,25	0,010 402	2,08	3,02	0,94
N-méthylaniline.	1,68	1,87	0,19	0,016 756	1,97	2,48	0,51
2-aminopyridine.	2,04	2,22	0,18	0,010 770	2,49	3,20	0,71
m-toluidine.	1,44	1,66	0,22	0,009 863	2,05	2,96	0,91

Des valeurs du tableau IV, bien que très approchées, on peut tirer les conclusions suivantes : 1° la méthode d'Onsager et Böttcher donne, en général, des valeurs du moment dipolaire supérieures à celles obtenues par la méthode des solutions diluées; 2° en appliquant la méthode d'Onsager, on voit un effet de solvant même plus grand que dans la méthode des solutions diluées. Naturellement on obtiendrait une valeur de μ_{2D} encore supérieure si on remplaçait dans la formule (2) la valeur $\mu_1 = 0,3$ D par $\mu_1 = 0$, en conservant les valeurs de ε, n et ρ. Le fait que l'effet dioxannique subsiste même en supposant une polarité du dioxanne démontre que cet effet provient de l'interaction moléculaire, en accord d'ailleurs avec les recherches spectrométriques.

Pour terminer cette étude, il convient d'analyser si la valeur trouvée $\mu \simeq 0,3$ D du moment dipolaire du dioxanne est une valeur réelle.

Dans la méthode des solutions diluées, pour calculer μ, on utilise la formule

$$\mu = \sqrt{\frac{9\,k\,\mathrm{T}}{4\,\pi\,\mathrm{N}}(\mathrm{P} - \mathrm{P_E} - \mathrm{P_A})}, \tag{3}$$

où $\mathrm{P_A} \ll \mathrm{P_E} \simeq \mathrm{R}$. Dans le cas d'un composé polaire, $\mathrm{P} \gg \mathrm{P_E}$, la valeur de $\mathrm{P_A}$ ne joue alors pratiquement aucun rôle dans la formule (3). Au contraire, pour un composé non polaire, quand dans les calculs approchés : $\mathrm{P} - \mathrm{P_E} - \mathrm{P_A} \simeq 0$, la valeur calculée de μ dépend nettement de la valeur assez arbitrairement attribuée à $\mathrm{P_A} : 0 \leq \mathrm{P_A} \leq 0,1\ \mathrm{R}$. Alors

que si le dioxanne est non polaire, on obtient quand même, pour $t = 25^\circ C$ et $R \simeq 20 \text{ cm}^3.\text{mole}^{-1}$, suivant (3) : $0 \leq \mu \leq 0{,}3$ D, ce qui signifie que la valeur $\mu = 0{,}3$ D trouvée à partir des mesures peut être, en grande partie, apparente.

En conclusion, on peut considérer le dioxanne comme un composé peu polaire ou presque non polaire et, dans cette supposition, l'effet, quand on l'utilise comme solvant dans la détermination du moment dipolaire de certaines molécules, soit par la méthode des solutions diluées, soit par la méthode d'Onsager, ne peut être attribué qu'aux seules interactions moléculaires spécifiques soluté-solvant.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) C. H. Schwingel et E. W. Greene, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 653.
(2) W. C. Vaughan, *Phil. Mag.*, (7), 27, 1939, p. 669.
(3) P. Mauret, *Ann. Fac. Se. Univ. Toulouse*, Sc. math., Sc. phys., 18, 1954, p. 5.
(4) A. C. Burket et R. M. Badger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4397.
(5) F. C. Malherbe et H. D. Bernstein, *Ibid.*, 74, 1952, p. 4408.
(6) M. Davis et O. Hassel, *Acta Chem. Scand.*, 17 (4), 1963, p. 1181.
(7) M. Kubo, *Sci. Papers Inst. Phys.-Chem. Res.* (Tokyo), 26, 1935, p. 242.
(8) C. P. Smyth et W. S. Walls, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 2115.
(9) J. Eisinger, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1154.
(10) R. Sängenwald et Weissberger, *Physik. Z.*, 30, 1929, p. 268.
(11) J. W. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 1831.
(12) E. C. E. Hunter et J. Partington, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 87.
(13) G. Kortüm et H. Walz, *Z. Elektrochem.*, 57, 1953, p. 73.
(14) P. Cohen-Henriquez, *Rec. Trav. Chim.*, 53, 1934, p. 1139.
(15) J. Barbe, J. P. Galy et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2102.
(16) L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1486.
(17) C. J. F. Böttcher, *Physica*, 6, 1939, p. 59; *Rec. Trav. chim.*, 62, 1943, p. 119.
(18) S. Soundararajan et S. V. Anantakrishan, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 37 A, 1953, p. 578.
(19) P. T. Narasimhan, *J. Indian Inst. Sci.*, 37 A, 1955, p. 30.
(20) C. W. N. Cumper et A. Singleton, *J. Chem. Soc.*, 1967 B, p. 1096; p. 1100.

Laboratoire de Chimie des Diélectriques,
Université de Provence,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille-Cedex* 3,
Bouches-du-Rhône.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Application d'une méthode d'échappement de gaz rare radioactif à l'étude isotherme d'une réaction gaz solide : réduction par l'hydrogène d'un oxyde de nickel marqué au radon* 222. Note (*) de MM. **Christian Quet**, **Paul Bussière** et **Roger Fréty**, transmise par M. Marcel Prettre.

Le montage en série d'une cellule de détection catharométrique et d'un compteur à scintillation a permis de comparer les résultats obtenus dans l'étude dynamique de la réduction isotherme d'un oxyde de nickel marqué au radon 222. Le gaz rare radioactif semble se comporter comme un produit de la réaction. L'énergie apparente d'activation de la transformation déterminée à partir des signaux fournis par les deux détecteurs est trouvée égale, dans les deux cas, à 28 kcal/mole.

La méthode d'échappement de gaz rare radioactif est connue depuis longtemps et ses applications sont variées ([1]). Elle a souvent été couplée à d'autres techniques telles les analyses thermiques différentielle, thermogravimétrique, ou dilatométrique et permis de suivre notamment des décompositions, des changements de structure cristalline, ou des variations de surface sur des solides préalablement marqués par un gaz inerte radioactif. Alors qu'une importante part des recherches à l'aide de cette technique a été réalisée en montée linéaire de température, peu de tentatives ont été amorcées pour l'exploiter dans des conditions isothermes de travail. Jagitsch ([2]) l'utilise pour suivre la cinétique de la réaction en phase solide entre la silice contenant du thorium-228 et un oxyde de plomb non marqué. Chleck ([3]) se sert de l'échappement de Kr-85 introduit dans un oxyde de platine pour étudier quantitativement l'influence sur la surface du solide de l'hydrogène contenu à l'état de traces dans l'air. Enfin, dans notre laboratoire, la méthode a été utilisée pour suivre la cinétique de frittage isotherme de solides pulvérulents ([4]).

Les résultats encourageants obtenus dans cette voie nous ont conduits à penser que l'échappement de gaz rare radioactif pouvait être adapté à l'étude de certaines réactions gaz-solide.

La présente Note a pour objet la description d'un appareillage mis au point pour l'étude de transformations poursuivies dans des conditions isothermes. Un effort particulier a été fait pour coupler deux techniques différentes d'analyse. Une réaction relativement bien connue, la réduction par l'hydrogène d'un oxyde de nickel [([5]), ([6])], a été choisie pour tester les performances et le bon fonctionnement du montage.

La figure 1 schématise l'appareillage utilisé. Ce dernier comprend, montés en série, un réacteur différentiel à lit traversé, en quartz, un ensemble de détection catharométrique de type GOW-MAC, et associée à un photo-

multiplicateur, une cellule de détection par scintillation du gaz radioactif. La cellule, en forme de spirale, est creusée dans un disque d'« altuglass ». Son fond est recouvert d'une couche de sulfure de zinc dopé à l'argent. L'étanchéité est assurée par des joints en « viton ». Les trois éléments mentionnés sont reliés entre eux par des tubulures de cuivre ou de verre. L'ensemble est maintenu à l'aide de cordons chauffants à une température voisine de 50°C, ce qui évite à l'eau fournie lors de la réduction de se condenser dans les canalisations. La température du réacteur, repérée à l'aide d'un thermocouple Pt-Pt/Rh situé près du lit réactionnel est fournie par un four « Adamel ». Enfin le gaz contenu dans le réacteur peut être à tout instant évacué par l'intermédiaire d'une ligne de vide; l'existence

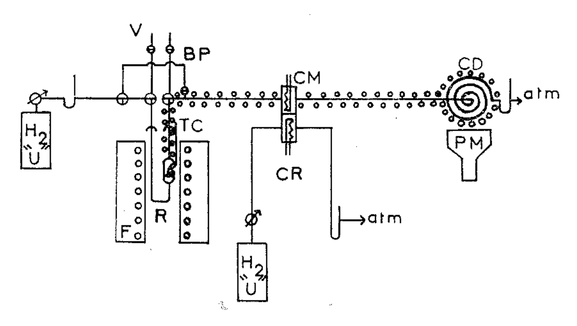


Fig. 1. — Schéma de l'appareillage.

TC : thermocouple; BP : by-pass du circuit du gaz vecteur; V : vide; R : réacteur; F : four; CM : cellule de mesure du catharomètre; CR : cellule de référence du catharomètre; CD : cellule de détection de l'émanation; PM : photomultiplicateur.

d'une dérivation sur le réacteur permet de maintenir un courant gazeux en continu sur les cellules de mesure. Remarquons que le passage de gaz rare radioactif sur le catharomètre n'entraîne pas de déplacement sensible de la ligne de base de l'appareil, les concentrations utilisées étant infimes.

La préparation de l'oxyde de nickel utilisé ici et ses propriétés sont rapportées par ailleurs [6]. Nous avons choisi de le marquer par recul nucléaire au radon-222 obtenu par désintégration radioactive du radium-226 mis en contact avec l'oxyde par l'intermédiaire d'une solution aqueuse de son bromure. Une fois l'équilibre entre le parent et son émanation atteint, le solide est lavé à l'eau permutée jusqu'à absence d'activité dans les eaux de lavage. Afin d'éviter les perturbations apportées par la diffusion thermique du radon-222 au travers des particules d'oxydes lors de la réduction par l'hydrogène, le solide marqué est préalablement calciné à 600°C dans l'air pendant 3 h. L'activité d'un tel solide est ensuite négligeable jusqu'à 350°C lors de montées ultérieures en température.

La réduction proprement dite a été réalisée sur des prises d'essai d'une vingtaine de milligrammes, sous des débits d'hydrogène de 6 l/h. L'oxyde

contenu dans le réacteur est tout d'abord préchauffé sous air jusqu'à équilibre thermique puis mis sous vide. Cette évacuation a pour but de supprimer sur le catharomètre la détection du pic d'air contenu dans le réacteur. Le courant gazeux est alors établi : cette étape marque le temps zéro des isothermes de réduction. Sur le catharomètre apparaît un pic d'eau. Sur le compteur à scintillation un pic, provoqué par l'arrivée du

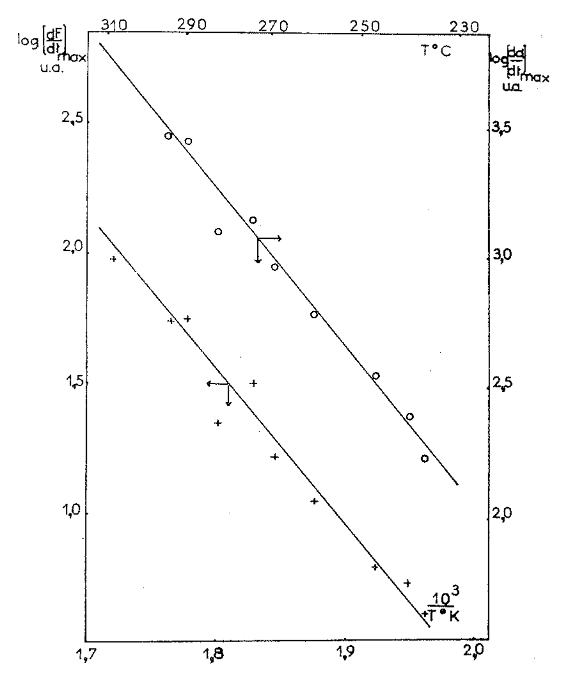


Fig. 2. — Énergies apparentes d'activation obtenues à partir du pic d'eau (○) et à partir du pic d'émanation (+).

radon-222 libéré par la destruction progressive de l'oxyde, est détecté. Il y a une analogie quant à la forme des pics obtenus par les deux détecteurs. Une étude comparative est envisagée. Notons que les deux tracés reviennent bien à la ligne de base initiale en fin de réaction et que nous avons vérifié, à basse et à haute température, la constante de l'aire des deux pics ramenée à une même masse d'échantillon. Ceci confirme que, du moins dans un intervalle de température modéré, les essais ne sont pas perturbés par la diffusion du radon-222 au travers du métal formé. Le gaz radioactif paraît donc se comporter comme un produit de réaction.

Pour caractériser la cinétique de la réduction à une température donnée, nous avons choisi la hauteur du pic d'eau qui est proportionnelle à la vitesse maximale de la réaction $(d\alpha/dt)_{max}$, α étant le taux de transformation à l'instant t. Le gaz radioactif ayant un comportement analogue à celui

de l'eau, sa cinétique d'échappement sera caractérisée par la hauteur du pic de radon à la température de l'isotherme considérée. Cette hauteur est proportionnelle à la vitesse maximale d'échappement du radon $(d\mathrm{F}/dt)_{\max}$, F étant la quantité de gaz radioactif échappé à l'instant t.

Sur la figure 2, sont reportés, en fonction de l'inverse de la température absolue, les logarithmes des hauteurs des pics, obtenus à l'aide des deux cellules au cours d'une série de réductions réalisées à différentes températures. Bien que ces isothermes aient été obtenues en un temps limité, une correction qui tient compte de la période de décroissance du radon-222 a été faite.

Les deux droites obtenues sont remarquablement similaires et la valeur de l'énergie apparente d'activation de la réduction calculée ici, soit 28 kcal/mole est en très bon accord avec les résultats de B. Delmon ([5]) et de l'un d'entre nous ([6]). Si le caractère topochimique de la réaction choisie ([6]) est particulièrement favorable puisque contrabelançant l'influence d'une répartition non totalement homogène du gaz radioactif au sein des particules, il n'en demeure pas moins que la méthode d'échappement utilisée ici, appliquée à l'étude de réactions isothermes gaz-solide peut être envisagée de manière quantitative et pourrait se révéler indispensable dans l'approche cinétique de réactions complexes telles celles faisant intervenir par exemple l'oxyde de nickel et certains hydrocarbures.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) G. M. Zhabrova et M. D. Shibanova, *Usp. Khim.*, 36, 1967, p. 1406.
(2) R. Jagitsh, *Z. Physik. Chem.*, B 33, 1936, p. 196.
(3) D. Chleck, *Symposium on Radiochemical Methods of Analysis*, I. A. E. A., 1969, Paper No. SM-55/41.
(4) J.-F. Gourdier, P. Bussière et B. Imelik, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1625.
(5) B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Éd. Technip, Paris, 1969.
(6) R. Frety, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 453.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Écrouissages critiques de germination et de migration pour le cuivre et un acier inoxydable monocristallin.* Note (*) de MM. **François Guise** et **Jacques Lévy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les notions d'écrouissages critiques de germination et de croissance des monocristaux métalliques, déjà connues pour l'aluminium et certains métaux réfractaires (Nb, Mo, W), ont pu être étendues au cuivre et à un acier inoxydable austénitique (17/13). Les valeurs obtenues sont très dépendantes de l'orientation cristallographique de l'axe de déformation, et particulièrement faibles dans le cas du cuivre.

L'étude de la recristallisation de monocristaux d'aluminium après déformation plastique a montré qu'il existe deux écrouissages critiques dits de germination E_G et de migration E_M : E_G correspond à la formation de germes recristallisés, E_M à la croissance de germes déjà formés dans la matrice [([1]), ([2]), ([3])]. Ces grandeurs ont également pu être mesurées pour certains métaux réfractaires (Nb, Mo, W) ([4]). Le but du présent travail est de voir si l'on peut encore définir E_G et E_M dans le cas d'autres métaux et alliages cubiques à faces centrées et, dans l'affirmative, d'étudier l'influence de l'orientation cristallographique de l'axe de traction.

Nous avons choisi pour cela du cuivre OFHC et un acier inoxydable austénitique à 17 % de chrome et 13 % de nickel (taux d'impuretés inférieur à 0,02 %).

Les expériences ont porté sur des monocristaux de ces métaux fabriqués dans notre laboratoire ([5]). Après découpage électrolytique d'un monocristal brut de fabrication, on dispose de barreaux grossièrement parallélépipédiques de dimensions $70 \times 8 \times 8$ mm et $60 \times 8 \times 4$ mm respectivement pour le cuivre et l'acier inoxydable.

Ceux-ci subissent alors une déformation par traction parallèlement à leur axe. La détermination de l'écrouissage est effectuée sur de petits éléments de longueur, de la même manière que pour l'aluminium ([3]). La précision relative sur les mesures est de 5 %.

Pour la détermination de E_M, on effectue en outre, avant recuit, un écrouissage local par empreinte de microdureté Vickers sous charge de 2 daN.

Les conditions du recuit sont rassemblées dans le tableau ci-dessous dans lequel T_R/T_F représente le rapport de la température de recuit à la température de fusion du matériau :

	Température de recuit (°C)	T_R/T_F	Durée de montée en température (mn)	Durée de maintien (h)
Cuivre............	900	0,87	20	2
Acier inoxydable...	1200	0,86	35	36

Le temps de maintien en température a été déterminé de manière telle que, si la recristallisation ne se produit pas, elle ne puisse apparaître par un maintien plus long.

Après recuit, la structure macrographique est révélée par les attaques suivantes :

	Réactif	Température (°C)	Durée d'attaque
Cuivre	HCl	90	10 mn
Acier inoxydable	2/3 HCl + 1/3 HNO_3	65	30 s

Les observations ont porté sur des éprouvettes d'orientations cristallographiques différentes, l'axe de traction correspondant aux sommets du triangle stéréographique (précision d'orientation 2°).

Les tableaux ci-dessous regroupent les résultats obtenus et mettent en parallèle les valeurs correspondant à l'aluminium [2].

TABLEAU I

Valeurs de E_G (%)

Axe de traction	Cuivre $T_R/T_F = 0,87$	Acier inoxydable $T_R/T_F = 0,86$	Aluminium $T_R/T_F = 0,97$
[100]	5,6	15,5	40
[110]	4,2	17,5	15
[111]	1,3	11	7

TABLEAU II

Valeur de E_M (%)

Axe de traction	Cuivre $T_R/T_F = 0,87$	Acier inoxydable $T_R/T_F = 0,86$	Aluminium $T_R/T_F = 0,97$
[100]	2,5	13	15
[110]	3,0	16	4
[111]	0,7	10	3,5

Au vu de ces résultats on constate que, dans l'ensemble, l'existence de deux valeurs distinctes des écrouissages critiques est confirmée pour les métaux étudiés.

Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, ces valeurs varient beaucoup lorsque change l'axe de traction. Des résultats analogues ont déjà été observés sur divers métaux cubiques centrés [4].

Dans le cas du cuivre, on remarque les très faibles valeurs des écrouissages critiques. Ceci est particulièrement marqué dans le cas d'un axe de

traction d'orientation [111], à tel point qu'il est difficicle de conclure, dans ce cas, à l'existence de deux valeurs distinctes de E_G et E_M. Seule la précision des mesures d'écrouissage ($\pm$ 0,2 %) permet de le suggérer.

Dans le cas de l'acier inoxydable, l'existence de deux valeurs distinctes est probable pour une orientation de l'axe de traction parallèle à [100]. Les mêmes réserves que précédemment s'imposent pour les deux autres orientations.

Nous cherchons actuellement à préciser l'influence de certains facteurs sur ces taux d'écrouissage, notamment de la température et du temps de maintien.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

(1) A. Hamelin et C. Goux, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 40, 1963, p. 85.
(2) A. Hamelin et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1996.
(3) A. Kobylanski, J. Levy et C. Goux, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 45, 1968, p. 665.
(4) A. Kobylanski, J. Levy et C. Goux, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 128.
(5) J. Y. Boos et coll., *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 68, 1971, p. 443.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42100 *Saint-Étienne,*
Loire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence d'une influence de la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ sur la transformation ultérieure de l'austénite.* Note (*) de

MM. **Hidéo Numata**, **Michel Arzalier** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des essais d'analyse thermique absolue ont permis de préciser, dans le cas d'un alliage Fe-Si-Ni, les différences de comportement à la trempe entre l'austénite γ et la phase γ' issue de la transformation de la ferrite δ au refroidissement : la vitesse critique de trempe au-delà de laquelle la structure finale de l'alliage est entièrement martensitique est plus faible lorsque le maintien en température de l'alliage a été effectué en δ plutôt qu'en γ (1000°C/s au lieu de 4 000°C/s). De plus, la température de début de transformation martensitique de la phase γ' est, toutes choses étant égales par ailleurs, nettement plus élevée que celle relative à l'austénite γ (620°C au lieu de 500°C).

Dans de nombreux alliages à base de fer la ferrite est stable à haute température et à la température ambiante (ferrites δ et α), l'austénite γ étant en équilibre à des températures intermédiaires. Ces alliages, refroidis à partir de γ, subissent, suivant leur composition et les conditions de refroidissement, une transformation qui est essentiellement martensitique ou massive et donne naissance à des structures de martensite ou de ferrite massive [(1), (2), (3)]. Des travaux récents [(3), (4), (5)] ont montré que ces types de structures se forment aussi dans les alliages refroidis non plus à partir de γ mais à partir de δ : la ferrite δ se transforme au refroidissement en une phase appelée austénite γ' qui se tranforme à son tour à température suffisamment basse.

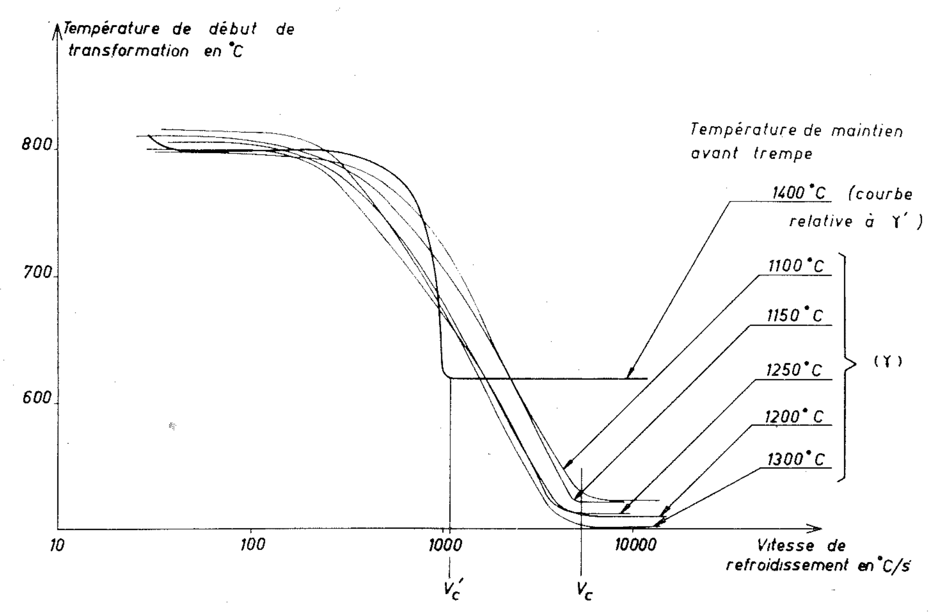
En général, la structure de trempe d'un alliage est la même suivant que le maintien en température a été effectué en δ ou en γ, à condition cependant que les conditions de refroidissement soient analogues. Toutefois dans certains alliages trempés dans des conditions particulières on observe une influence de l'état structural de départ sur la structure finale; il en est ainsi pour l'alliage Fe-Si-Ni à :

- 2,5 % de silicium,
- 2,7 % de nickel,
- 30.10^{-4} % de carbone,

trempé dans un mélange d'eau et d'huile soluble; suivant que le maintien a été effectué en δ ou en γ la structure de trempe est de la martensite ou de la ferrite massive (5); les austénites γ et γ' ont donc des comportements différents à la trempe.

D'autre part, l'austénite γ (resp. γ') peut être caractérisée par une vitesse critique V_c (resp. V'_c) à partir de laquelle la structure de trempe est entièrement martensitique. Pour préciser les différences de comportement entre γ et γ', nous avons donc mesuré V_c et V'_c.

A cet effet, nous avons utilisé une méthode d'analyse thermique absolue [(6), (7)]; des échantillons de faible dimension (0,1 mm d'épaisseur) sont refroidis par un jet plus ou moins violent de gaz inerte (argon ou hélium) après maintien dans le domaine γ ou δ; l'enregistrement de la courbe de refroidissement permet d'associer à chaque vitesse de trempe (définie arbitrairement comme étant la pente de la tangente à cette courbe au point d'ordonnée 850°C) une température de début de transformation de γ



Influence de la transformation $\delta \rightarrow \gamma'$
sur la température de début de transformation de l'austénite.
Alliage Fe-Si-Ni (Si : 2,5 %; Ni : 2,7 %; C : 40.10^{-4} %).

(ou de γ'); grâce à une cinquantaine d'expériences effectuées sur des échantillons trempés à partir de la même température à des vitesses différentes on peut tracer point par point la courbe donnant la température de début de transformation de γ ou γ' en fonction de la vitesse de trempe; cette courbe présente un palier horizontal (*fig.*), correspondant à la transformation martensitique de γ ou γ', dont l'origine détermine la vitesse critique V_c ou V'_c.

Nous avons construit de telles courbes pour l'alliage Fe-Si-Ni cité précédemment, austénitisé aux températures suivantes : 1100, 1150, 1200, 1250 et 1300°C. Ces courbes sont très voisines (*fig.*); il ne semble pas qu'il y ait une influence sensible de la température d'austénitisation sur la vitesse critique V_c, toujours voisine de 4 000°C/s.

Par contre la courbe relative à γ', obtenue grâce à des échantillons trempés à partir de 1400°C (domaine δ), est nettement différente de celles

concernant l'austénite (*fig.*); ainsi la vitesse V'_c relative à γ', voisine de 1000°C/s, est beaucoup plus faible que la vitesse V_c correspondant à γ. De plus on constate que la température à laquelle débute la transformation de l'austénite en martensite, est très sensiblement relevée, de 100°C environ.

Pour les trempes aux vitesses comprises entre V'_c et V_c la structure finale dépend de l'état structural de départ : elle est entièrement martensitique ou comporte de la ferrite massive suivant que le maintien a été fait en δ ou en γ; la différence entre les vitesses critiques confirme les observations faites lors du refroidissement de l'alliage dans un mélange d'eau et d'huile soluble. La structure de l'alliage refroidi à des vitesses inférieures à V'_c ou supérieures à V_c ne dépend pas de l'état structural de départ; cela explique pourquoi, en général, on n'observe pas d'influence de la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ sur la structure finale.

Pour les vitesses de trempe supérieures à V_c, les structures issues de γ et γ' sont toutes deux martensitiques, mais la température de début de transformation martensitique de l'austénite γ' (620°C) est nettement plus élevée que celle relative à l'austénite γ (500°C) (*fig.*). Ce phénomène ne peut être imputé à un changement de composition de l'alliage dû, par exemple, à une décarburation rapide dans le domaine δ; en effet un cycle de traitement effectué sur un même échantillon, comportant des trempes après maintiens successifs dans les domaines γ puis δ puis à nouveau γ, a permis de confirmer la différence entre les températures de transformation. Notons que cet écart de température n'entraîne pas de différences notables dans les structures observées par microscopie optique.

En définitive, les observations faites sur l'alliage Fe-Si-Ni montrent que l'influence de la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ sur la transformation ultérieure de l'austénite ne se traduit par un changement de structure finale que dans des conditions particulières de traitement; divers essais ont d'ailleurs montré que ces conditions dépendent beaucoup de la composition de l'alliage.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

(1) W. S. OWEN, E. A. WILSON et T. BELL, *2nd Int. Mat. Symp. Univ. Califor.*, 1964, p. 167.

(2) J. W. CHRISTIAN, p. 11 in *Martensite*, E. R. Petty, London, 1970.

(3) B. CHAMPIN et C. GOUX, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 66, 1969, p. 375.

(4) M. LACOUDE et C. GOUX, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 805.

(5) M. ARZALIER et C. GOUX, *Mém. Scient. Rev. Mét.* (à paraître).

(6) M. J. BIBBY et J. GORDON PARR, *J. Iron Steel Inst.*, 202, 1964, p. 100.

(7) B. CHAMPIN, *Thèse*, Paris, décembre 1970.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne,*
Loire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Développement de cavités géométriques à la surface de cristaux d'aluminium raffiné, en liaison avec la diffusion volumique du gallium.* Note (*) de MM. **Surendar K. Marya** et **Gérard Wyon**, présentée par M. André Guinier.

Divers auteurs [(1), (2), (3)] ont montré que la diffusion volumique du gallium dans l'aluminium entre en compétition avec la diffusion intergranulaire à partir de 125°C, et ce fait a permis d'expliquer l'absence de fragilisation des joints par le gallium liquide lorsque la température est égale ou supérieure à 200°C. La présente étude montre qu'à partir de 125°C on voit apparaître, sur la surface des cristaux d'aluminium, polis électrolytiquement puis recouverts d'un film mince de gallium liquide, des cavités à contour géométrique visibles au microscope optique. Le rôle de différents facteurs sur la formation de ces figures est ici examiné.

La diffusion superficielle du gallium liquide est importante à la surface des cristaux d'aluminium *polis électrolytiquement* à la température de 100°C, alors que la diffusion volumique est encore très faible (4). Il est donc possible de déposer facilement à 100°C un film mince de gallium liquide [(5), (6)] sur des éprouvettes polycristallines à gros grains sans que le gallium diffuse de façon appréciable dans le volume des cristaux.

Les échantillons d'aluminium utilisés contiennent de 15 à 300.10^{-6} de fer, de 2 à 10.10^{-6} de silicium et de 2 à 5.10^{-6} de cuivre. Ils se présentent sous forme de tôles ayant $3 \times 2 \times 0{,}2$ cm d'épaisseur, obtenues par laminages et recuits. Un dernier écrouissage de 1,7 à 2 %, suivi d'un recuit durant 100 h à 640°C terminé par un lent refroidissement au four, permet d'obtenir des gros cristaux de 1 cm^2 de surface environ sans sursaturation en lacunes.

Après un polissage électrolytique en bain Jacquet, une très faible quantité de gallium est déposée à 25°C par frottement de gallium solide sur les tranches des éprouvettes. La diffusion superficielle est ensuite réalisée par un chauffage durant 30 mn à 100°C, et l'on obtient ainsi à la surface des cristaux un très mince film d'alliage aluminium-gallium liquide. L'excès de gallium sur les tranches étant enlevé à l'aide d'un ruban adhésif, les éprouvettes sont portées à une température suffisamment élevée pour que la diffusion volumique soit appréciable (entre 160 et 640°C, durant des temps compris entre 5 mn et 15 h), et refroidies par trempe à l'alcool à — 30°C, à l'eau à 0°C ou à l'air.

A la suite d'un tel traitement, on constate la présence de cavités géométriques à la surface des cristaux (*fig.* 1).

Les remarques suivantes peuvent être faites à propos de ces cavités :

— *leur orientation et leur forme* dépendent de l'orientation du cristal sur lequel elles se développent. Il est important de signaler que leur faciès

est exactement le même que celui des « figures thermiques » que l'on peut former à l'interface métal-oxyde superficiel par rassemblement de lacunes thermiques en sursaturation [(7), (8), (9)] (*fig.* 2);

— *leur taille* dépend à la fois de la température de traitement et du temps de maintien à cette température. Ainsi à 100°C aucune cavité n'est visible au microscope optique même après un mois de traitement et à 125°C plus de 100 h sont nécessaires pour percevoir quelques rares figures. Aux températures de 160, 180, 210 et 600°C, les temps de traitement qui permettent la formation de cavités de taille appréciable (5 μm environ dans leur plus grande dimension) sont respectivement de 5 h, 2 h, 20 mn et 3 mn;

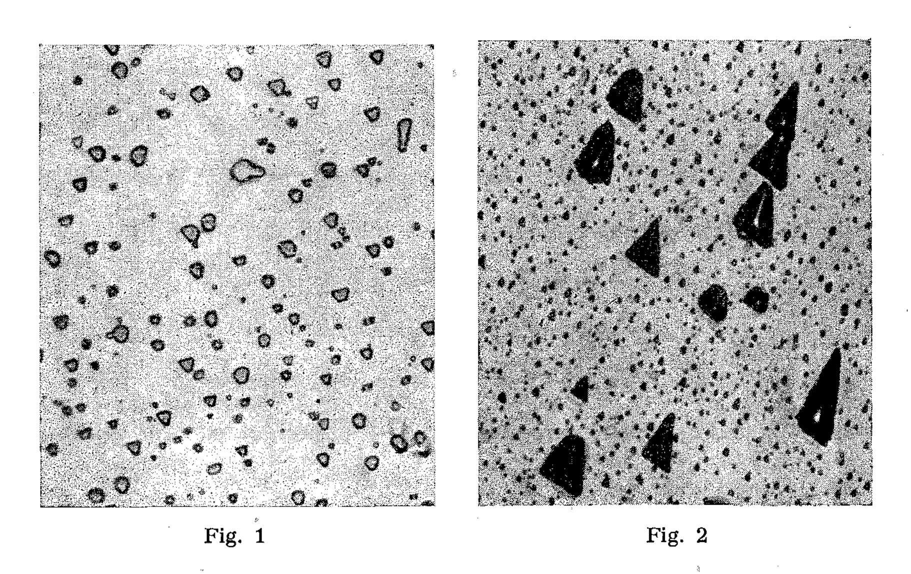


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Surface d'un cristal d'aluminium montrant la présence de cavités géométriques après une diffusion de gallium durant 30 mn à 200°C. (G × 300.)

Fig. 2. — Grosses cavités formées durant une diffusion de gallium à 300°C pendant 170 h, et petites « figures thermiques » obtenues *ensuite* par une trempe à l'eau depuis 600°C suivie d'un réchauffage durant 1 h à 250°C (11). (G × 500.)

— *leur répartition* n'est pas quelconque puisque les premières apparaissent à l'aplomb des joints de grains (*fig.* 3) et que les sous-joints sont pour la plupart marqués par des figures alignées lorsque le temps de traitement est assez prolongé. La présence d'un liséré privé de cavités est rarement constatée près des joints alors qu'elle est assez systématique de part et d'autre des sous-joints (*fig.* 4);

— *leur densité*, de l'ordre de 10^5 à 10^6 figures/cm^2, dépend de l'orientation du cristal; la densité maximale est atteinte après un temps d'autant plus

long que la température est plus basse (2 h à 200°C par exemple) et demeure ensuite sensiblement constante ([10]). Il convient enfin de signaler que la densité de figures est bien plus faible sur un échantillon mince (0,02 cm d'épaisseur) que sur un échantillon plus épais (0,2 cm d'épaisseur) traité dans les mêmes conditions.

Étant donné le rôle de l'épaisseur de l'échantillon sur la densité de cavités observée, *il n'est guère possible d'envisager un quelconque phénomène de dissolution locale de l'aluminium par le gallium pour expliquer la formation des figures.*

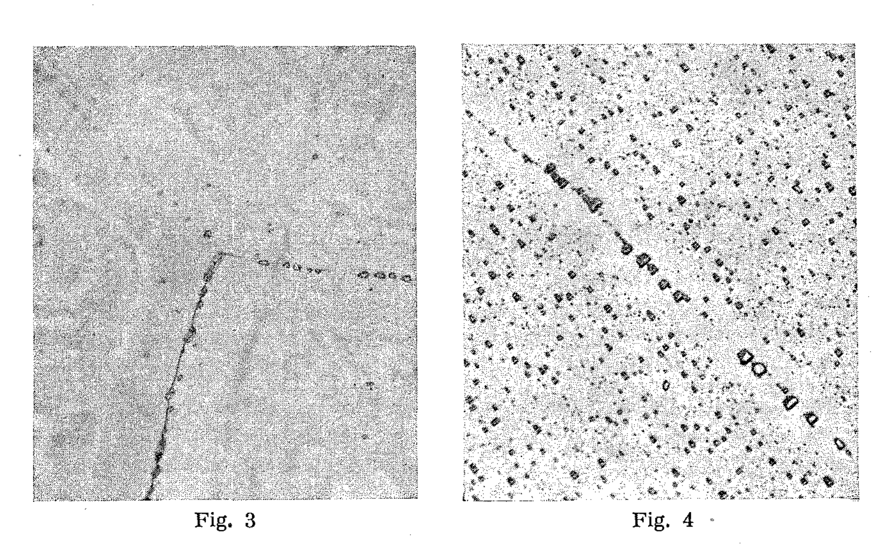


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Premières cavités apparaissant à l'aplomb des joints de grains au début de la diffusion volumique du gallium, vues par examen sur une platine chauffante à 200°C. Noter la présence d'un film résiduel d'alliage Al-Ga. (G × 300.)

Fig. 4. — Sous-joint révélé par un alignement de cavités après une diffusion de gallium durant 30 mn à 200°C. (G × 200.)

Par contre, le domaine de températures où les figures peuvent apparaître (depuis 125°C jusqu'au point de fusion de l'aluminium), la cinétique de développement des cavités (d'autant plus rapide que la température est plus élevée) et le fait qu'elles soient moins nombreuses sur un échantillon mince, sont des arguments qui permettent de penser que *la diffusion volumique du gallium pourrait être à l'origine de la formation des cavités observées.* En effet, si la diffusion volumique s'accompagne d'un flux de lacunes assez important vers la surface des cristaux, des cavités peuvent prendre naissance par un processus de rassemblement des lacunes en excès au voisinage de cette surface (processus analogue à celui qui conduit à la formation des « figures thermiques »).

Cependant cette sursaturation locale en lacunes ne pourra être effective que si l'on a simultanément :

— une diffusion du gallium de la surface vers le cœur des cristaux plus rapide que la diffusion inverse de l'aluminium vers la surface (effet Kirkendall);

— une faible énergie d'interaction entre les lacunes et les atomes de gallium.

Des essais sont donc entrepris afin de vérifier ces deux hypothèses.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) C. Roques-Carmes, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 67, 1970, p. 367.

(2) L. Peeters, *Thèse*, Paris XI, 1971.

(3) C. Roques-Carmes, *Thèse*, Paris XI, 1971.

(4) N. L. Peterson et P. Rothman, *Phys. Rev.*, B 1-8, 1970, p. 3264.

(5) Ce film mince est en réalité constitué par un alliage Al-Ga liquide formé *in situ* et très riche en gallium.

(6) H. Zoller, *Metall. Dtsch.*, 11, 1957, p. 378.

(7) P. E. Doherty et R. S. Davis, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 118.

(8) B. K. Tariyal et B. Ramaswami, *J. Appl. Phys.*, 40, 1969, p. 4822.

(9) G. Wyon, *Thèse*, Paris, 1968, Pub. Métaux, 1970.

(10) Si la température de traitement est très élevée, de l'ordre de 600°C, et le temps de maintien suffisamment long (une semaine environ) certaines cavités disparaissent et la densité de figures diminue.

(11) A. R. Marmai, G. Wyon et M. Leroy, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 552.

Laboratoire de Métallurgie
de l'École des Mines de Paris,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75272 *Paris-Cedex*, 06.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Quelques observations microscopiques sur la recristallisation primaire du nickel* 270. Note (*) de Mmes **Jacqueline Hennaut**, **Régina Pankowski** et M. **Georges Homès**, présentée par M. Paul Bastien.

La recristallisation primaire du nickel 270, écroui par traction, a été étudiée en microscopie optique à l'aide d'échantillons partiellement et totalement recristallisés. Ces examens ont permis de mettre en évidence deux mécanismes de recristallisation : la migration induite des joints de grain et la germination. Ce dernier donne lieu à des « colonies » de cristaux contigus recristallisés présentant entre eux des relations de macle.

La recristallisation primaire du nickel 270, de pureté 99,98, écroui par traction jusqu'à 40 % d'allongement, a été étudiée à l'aide d'examens en microscopie optique sur des échantillons partiellement et totalement recristallisés.

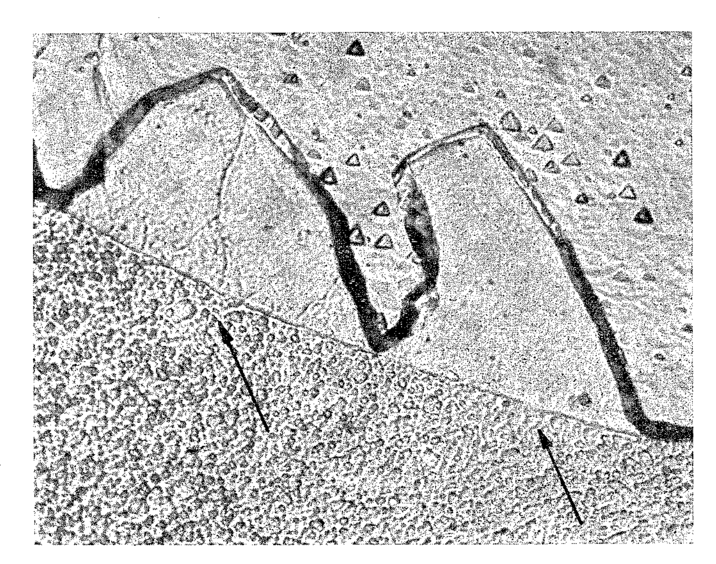


Fig. 1. — Zone recristallisée par migration induite du joint de grain dans un échantillon partiellement recristallisé. (Observer le déplacement vers le haut du joint initial : *voir* les flèches.)

Attaque : HNO_3-CH_3COOH (G × 960).

Les échantillons présentent à l'état écroui une texture double ⟨111⟩ + ⟨100⟩ (1).

La recristallisation primaire a lieu soit par migration induite des joints de grains, soit par germination et croissance.

A l'état partiellement recristallisé, on observe que les joints des grains d'orientation $\langle 100 \rangle$ migrent vers les grains d'orientation $\langle 111 \rangle$ (*fig.* 1). Le même phénomène a été observé sur divers métaux cubiques à faces centrées écrouis par étirage ou par extrusion ([2]).

Ceci confirme l'hypothèse émise précédemment ([3]) selon laquelle les grains d'orientation $\langle 111 \rangle$ sont plus écrouis, après traction, que ceux d'orientation $\langle 100 \rangle$.

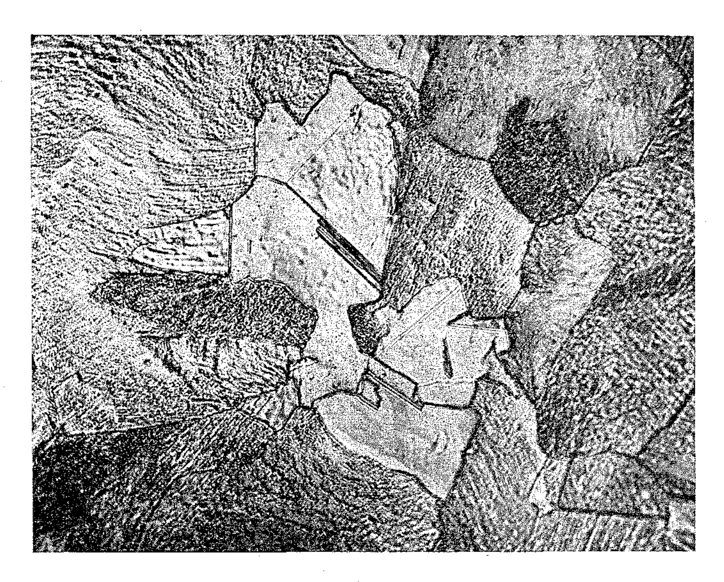


Fig. 2. — « Colonie » de grains recristallisés dans une matrice écrouie. (Observer la zone lisse centrale.) Échantillon partiellement recristallisé.

Attaque : HNO_3-CH_3COOH ($G \times 350$).

Les cristaux formés par germination et croissance sont groupés en « colonies »; les grains d'une même colonie présentent fréquemment des relations de macle entre eux.

Les traces des joints de macle cohérents mettent en évidence ces relations (*fig.* 2).

On peut supposer qu'à partir d'un seul germe, par maclages successifs, on aboutit à la formation de « grains » géants qui ont l'aspect d'une colonie de grains.

Les figures de corrosion ainsi que les orientations des traces des plans de macle permettent souvent d'identifier les relations de macle observées. La figure 3 donne un exemple, pris dans un échantillon totalement recristallisé, où les relations de macle sont précisées.

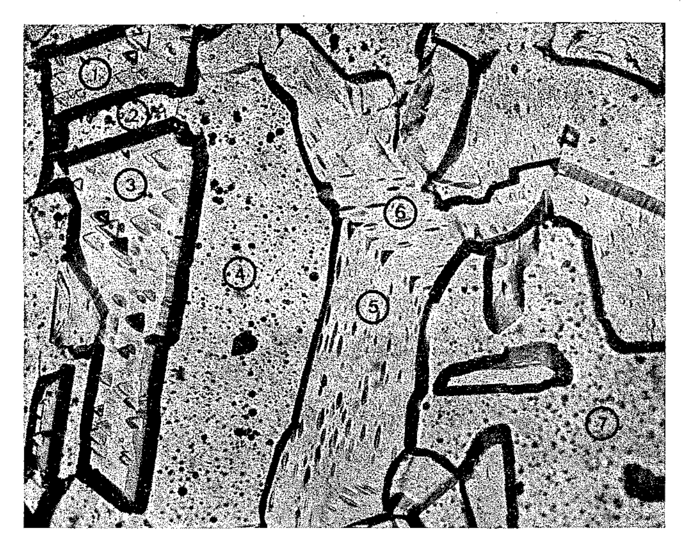


Fig. 3. — Échantillon totalement recristallisé.
On identifie les orientations suivantes maclées entre elles.
(1) $\langle 111 \rangle$; (2) $\langle 115 \rangle$; (3) $\langle 111 \rangle$; (4) $\langle 115 \rangle$; (5) $\langle 110 \rangle$; (6) $\langle 110 \rangle$; (7) proche de $\langle 100 \rangle$.

Attaque : HNO_3-CH_3COOH (G × 500).

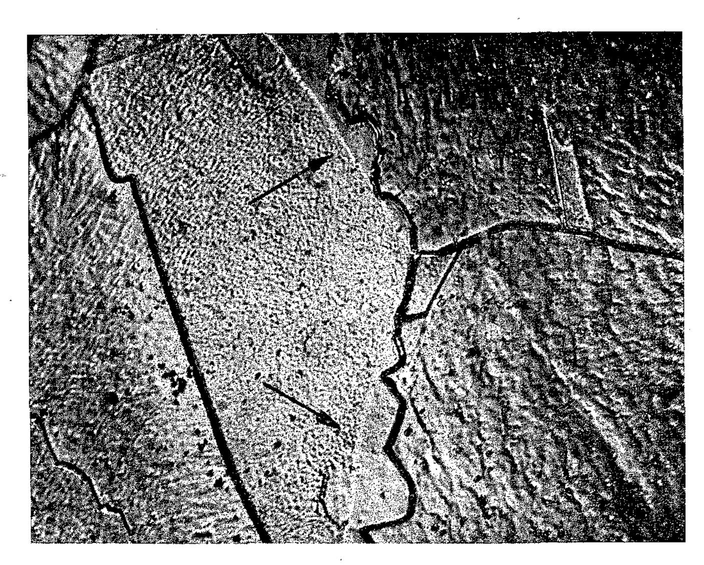


Fig. 4. — Migration induite des joints de grain dans un échantillon partiellement recristallisé. (Observer le déplacement vers la droite des joints de grain occupant toute la hauteur de la partie centrale de la figure; *voir* les flèches.)

Attaque : HNO_3-CH_3COOH (G × 500).

Sur un même échantillon partiellement recristallisé, on constate que le développement de la recristallisation par germination et croissance est beaucoup plus rapide que celui de la recristallisation par migration induite des joints de grains.

Sur les figures 2 et 4, on peut observer, pour un même échantillon, l'importance relative des deux types de recristallisation.

En conclusion, ces examens mettent en évidence le rôle important, joué par les macles de recuit dans la recristallisation primaire du nickel, principalement dans le processus de germination et croissance.

(*) Séance du 19 juin 1972.

(1) J. HENNAUT, R. PANKOWSKI et G. HOMÈS, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, n° 4, avril 1972.
(2) VON H. AHLBORN, G. WASSERMANN et S. WIESNER-KAUP, *Z. Metallkunde*, B 57, janvier 1966, H. 1.
(3) J. HENNAUT, R. PANKOWSKI et G. HOMÈS, *Mém. Scient. Rev. Métal.*, n° 4, avril 1972.

Université libre de Bruxelles,
Institut des Matériaux,
Avenue Adolphe Buyl, 87,
1050 *Bruxelles,*
Belgique.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de* In_4Se_3. Note (*) de

Mme **Anna Likforman** et M. **Jean Étienne**, présentée par M. Jean Wyart.

Mise en évidence du composé In_4Se_3 dans le diagramme de phases In-Se. Description de la structure cristalline orthorhombique P *nnm*, qui contient par formule un ion In^+ et un groupement de trois atomes d'indium liés par covalence aux atomes de sélénium.

Pour Medvedeva et Guliev [(1), (2)] la phase la plus riche en indium du système indium-sélénium correspond à la composition In_2Se. La structure cristalline, établie à partir d'une couche mince étudiée par diffraction d'électrons, a semblé confirmer la formule proposée (3).

En reprenant l'étude du système par analyse thermique différentielle, il nous a paru impossible de conserver la composition précédente, car les phénomènes thermiques caractéristiques de l'eutectique riche en indium (à 155°C) existent jusqu'au niveau de la composition In_4Se_3, et disparaissent pour des teneurs plus élevées en sélénium. De plus, les phénomènes thermiques propres à la décomposition péritectique à 550°C de ce composé passent par un maximum d'intensité au niveau de la composition In_4Se_3.

Tableau I

Coordonnées réduites des positions atomiques

Les valeurs entre parenthèses indiquent l'écart-type sur la dernière décimale

	x	y	z	B (Å²)
In (1).........	0,1435 (6)	0,0321 (6)	0,0	0,5 (2)
In (2).........	—0,1606 (6)	0,2886 (6)	0,0	0,5 (2)
In (5).........	0,0228 (7)	0,1838 (7)	0,0	0,8 (2)
In (4).........	0,1014 (7)	0,4249 (8)	0,0	1,3 (2)
Se (6).........	0,1386 (9)	0,2678 (8)	0,5	0,2 (2)
Se (7).........	0,348 (1)	0,098 (1)	0,0	0,6 (2)
Se (3).........	0,3433 (9)	0,423 (1)	0,0	0,6 (2)

Une étude de la structure cristalline se révélait nécessaire. Cependant, au cours de notre travail, Hogg, Sutherland et Williams publiaient une brève note (4) signalant qu'ils venaient de résoudre la structure cristalline de In_4Se_3 à la précision de $R = 8\ \%$, sans indiquer les positions atomiques et en donnant seulement neuf distances interatomiques essentielles. De notre côté, nous avions résolu la structure et nous donnons nos valeurs des paramètres de la maille, des positions atomiques et la description des liaisons (tableaux I et II). Cette dernière description coïncide pour une

bonne part avec celle de Hogg et coll., mais avec les précisions dont nous disposons, nous interprétons de façon différente les liaisons interatomiques.

Les paramètres de la maille orthorhombique sont : $a = 15,30$ Å, $b = 12,18$ Å, $c = 4,05$ Å. La densité expérimentale est de 6,20; la masse volumique calculée avec quatre masses formulaires par maille est de $6,13\ g.cm^{-3}$.

Les règles d'extinction conduisent au groupe spatial P *nnm*. Les réflexions homologues des strates de même parité (indice *l*) présentent des intensités semblables : les atomes sont donc localisés dans des plans parallèles normaux à l'axe *c* et distants de $c/2$ soit en $z = 0$ et $z = 1/2$ pour satisfaire les positions particulières du groupe P *nnm*.

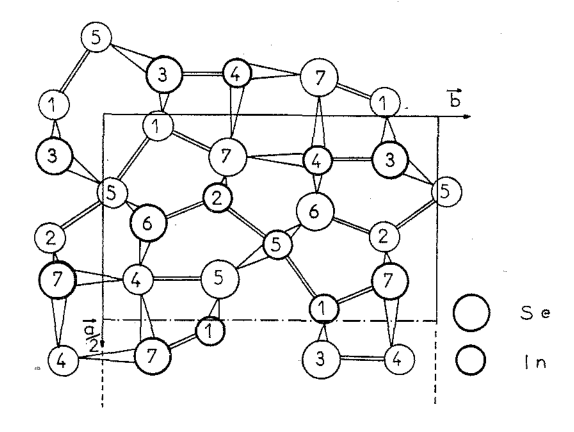


Fig. 1. — Projection de la demi-maille de In_4Se_3.

En utilisant le dispositif d'intégration d'une chambre de Weissenberg nous avons enregistré les taches de diffraction des strates $h\,k\,0$ et $k\,h\,1$. Les intensités des taches correspondant à 207 réflexions indépendantes ont été mesurées au densitomètre et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation puis mises en échelle absolue.

Une valeur approchée des coordonnées des deux premiers atomes a été obtenue par étude de la fonction de Patterson. Des synthèses de Fourier ont fait apparaître progressivement les sites des autres atomes.

Le nombre et les positions respectives des atomes d'indium et de sélénium ont été confirmés par l'utilisation de facteurs de diffusion atomique intermédiaires entre les facteurs de diffusion atomique de l'indium et ceux du sélénium et en laissant évoluer librement le facteur d'occupation du site de tous les atomes ; 4 atomes présentent un facteur d'occupation du site supérieur à l'unité et 3 un facteur d'occupation du site inférieur à l'unité. Un affinement réalisé sur l'ensemble des atomes a conduit à un coefficient R de 0,09.

Ainsi le résultat cristallographique contenu dans la formule In_4Se_3 se trouve en accord avec les résultats de notre étude physicochimique du diagramme de phases.

Les atomes d'indium In (1), In (5) et In (2) sont situés à très courte distance les uns des autres : 2,75 et 2,77 Å, et paraissent donc directement liés par des liaisons de covalence, pour lesquelles les tables donnent 2,88 Å environ.

Ils forment des groupements In-In-In, contenus dans des plans parallèles à $x\,O\,y$, approximativement rectilignes puisque l'angle entre les deux liaisons de l'atome central est de 163°.

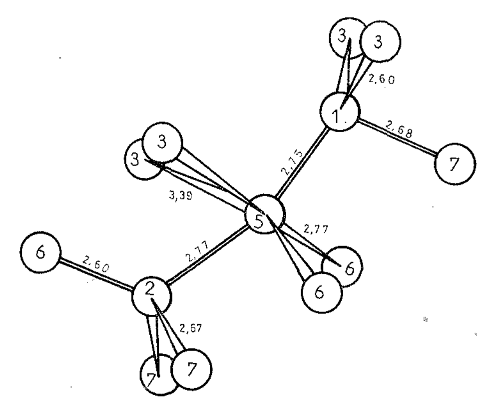


Fig. 2. — Représentation de l'environnement des atomes d'indium (1), (2) et (5) de In_4Se_3,

Les liaisons échangées par les atomes d'indium extrêmes [In (1) et In (2)] avec les atomes de sélénium voisins sont très courtes (tableau II). Les trois liaisons formées par chacun de ces atomes d'indium sont typiquement covalentes, et l'on peut penser qu'elles font intervenir les orbitales p_x, p_y, p_z des atomes d'indium. Les quatre liaisons formées par l'atome central In (5) sont plus longues et dissymétriques. Il est possible d'expliquer cet environnement particulier de l'atome d'indium central par la formation d'une

TABLEAU II

Distances interatomiques

	Distances	Multiplicité		Distances	Multiplicité
In (1)-Se (3)......	2,61 Å	2	In (4)-Se (3)......	2,96 Å	1
In (1)-Se (7)......	2,68	1	In (4)-Se (6).....	3,17	2
In (2)-Se (6)......	2,60	1	In (4)-Se (7).....	3,70	2
In (2)-Se (7)......	2,67	2	In (4)-Se (7).....	3,38	2
In (5)-Se (6)......	2,77	2	In (2)-In (5).....	2,77	1
In (5)-Se (3)......	3,39	2	In (1)-In (5).....	2,75	1

orbitale moléculaire unique à partir des deux orbitales *s* des atomes d'indium extrêmes, et par la polarisation de la liaison covalente ainsi formée vers l'atome central.

Il n'est pas possible d'isoler un groupement $(In_3)^{5+}$ lié à des atomes Se^{2-} par des liaisons ioniques, comme le disent Hogg, Sutherland et Williams. Les atomes d'indium (1), (5) et (2) qui échangent des liaisons covalentes avec tous les atomes de sélénium de la structure, construisent avec ceux-ci une charpente tridimensionnelle où le dernier atome d'indium vient s'insérer.

Cet atome [indium (4)], n'est pas lié par covalence aux autres atomes d'indium puisque le plus proche atome de métal voisin est à 3,38 Å. Il est entouré par 7 atomes de sélénium situés aux sommets d'un prisme à base triangulaire constitué par les quatre sélénium (7) et deux sélénium (6), présentant un septième sommet Se (3) dans son plan équatorial en avant d'une de ses faces latérales. Les distances qui le séparent des atomes de sélénium ont une valeur moyenne de 3,35 Å avec une dispersion relativement grande autour de cette moyenne. Elle est sensiblement égale à la somme des rayons ioniques de In^{+} (1,32 Å) et de Se^{2-} (1,98 Å).

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) Z. S. Medvedeva et T. N. Guliev, *Neorganic materials*, 1, nº 6, 1965, p. 848.
(2) T. N. Guliev et Z. S. Medvedeva, *Neorganicheskie Materialy*, 1, nº 6, 1965, p. 845-847.
(3) L. I. Man et Semiletov, *Kristallographia*, octobre 1964.
(4) J. H. C. Hogg, H. H. Sutherland et D. J. Williams, *Chem. Comm.*, nº 23, 1971, p. 1568-1569.

Laboratoire de Physique,
Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée
au C. N. R. S. nº 26,
Faculté des Sciences
pharmaceutiques et biologiques,
Université René Descartes,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès aux désoxynucléosides à partir de cétonucléosides. Cas des hexosyl-purines.* Note (*) de M. **Kostas Antonakis**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La synthèse de la (bisdésoxy-4', 6'-β-L-*ribo*-hexopyrannosyl)-7-théophylline a été réalisée par réduction stéréospécifique d'un cétonucléoside insaturé (O-acétyl-3' bisdésoxy-4', 6'-β-L-*glycero*-hexen-3'-pyrannosulosyl)-7-théophylline. Ce dernier a été obtenu par acétylation du cétonucléoside correspondant, accomplie avec β-élimination d'un acétyle.

L'obtention récente d'un cétonucléoside insaturé ([1]) nous a permis de montrer que, en dehors de l'activité biologique qu'il possède, ce nouveau nucléoside peut constituer un intermédiaire de synthèse de grand intérêt, en raison notamment de sa stabilité dans divers milieux.

Nous rapportons maintenant les résultats d'une étude sur la réduction de cette cétofucosyl-théophylline insaturée II qui nous a conduit, en une seule étape, au bisdésoxynucléoside correspondant III.

La réduction, à l'aide de borohydrure de sodium, de la (O-acétyl-3' bisdésoxy-4', 6'-β-L-*glycero*-hexen-3'-pyrannosulosyl)-7-théophylline (II) dans l'éthanol pendant 2 mn, nous a conduit, après dissolution dans l'eau et extraction par l'acétate d'éthyle, à la (bisdésoxy-4', 6'-β-L-*ribo*-hexopyrannosyl)-7-théophylline (III), isolée à l'état cristallin. (Rdt 40 %), F : 213-214° ; $[\alpha]_D^{20} = +5$ (c = 0,1, acétone) ; $\lambda_{max} = 275$ mμ (ε 7 300); R_f (But OH—H_2O) c. c. m. 0,55, c. p. 0,71. Analyse $C_{13}H_{18}N_4O_5$: Calculé %,

C 50,25; H 5,81; N 18,05; trouvé %, C 50,14; H 5,80, N 18,05; aucun autre isomère n'a pu être détecté dans le mélange réactionnel.

La détermination de la structure a été effectuée tout d'abord à l'aide du spectre infrarouge qui montrait une large bande OH à 3 400 cm^{-1} tandis qu'on pouvait constater la disparition des bandes caractéristiques des : AcO (1770 cm^{-1}), C = 0 (1745 cm^{-1}) et C = C (1440 cm^{-1}). Parallèlement la configuration *ribo* du désoxynucléoside III a été précisée à l'aide du spectre RMN établi dans le diméthylsulfoxyde-d_6.

D'une part, le signal du proton anomérique $H_{1'}$, est un doublet avec une large constante de couplage $J_{1',2'} = 9$ Hz indiquant que $H_{1'}$ et $H_{2'}$ sont *trans*-diaxiaux et l'OH en 2′ équatorial.

D'autre part les protons $H_{2'}$ et $H_{3'}$ apparaissent comme des doublets ayant des faibles constantes de couplage $J_{2',3'} = 4$ Hz et $J_{3',4'} = 3$ Hz indiquant que ces protons sont dans les correlations axiale-équatoriale et équatoriale-équatoriale, confirmant ainsi la position axiale de l'OH en 3′. Ces diverses correlations ne sont possibles que pour la configuration « β-L-ribo » dans la conformation 1 C.

La stéréospécificité de cette réaction peut être expliquée en considérant tout d'abord une attaque nucléophile sur un système conjugué tel que II. Ainsi le réactif attaquerait le nucléoside II par la position 4′, conduisant, comme l'indique le schéma ci-dessous à un OH en 2′ équatorial.

$$Y^- \quad —C_{4'}{=}C_{3'}—C_{2'}{=}O \qquad\qquad X^+ \rightarrow \quad —C_{4'}(Y)—C{=}C—OX.$$

Parallèlement, la réaction procéderait par une étape de désacétylation en C-3′, comme celà a été postulé dans le cas de la réduction des acétates d'énol stéroïdiques (²).

$$—C_{3'}(OAc){=}C_{2'}(OX)— \rightarrow \underset{(IV)}{—C_{3'}(OH){=}C_{2'}(OX)—} \rightarrow \underset{(V)}{—C_{3'}({=}O)—C_{2'}(OX)—}$$

Ainsi l'énol IV converti en céto-3′ nucléoside V, serait attaqué par le réactif du côté équatorial — comme nous l'avons montré pour les nucléosides du O-méthyl-3′-β-D-glucosulose et du β-L-fucosulose (³) — pour donner un OH en 3′ axial.

Étant donné la stabilité et la préparation facile des cétohexosylpurines [(⁴), (⁵)], il est permis d'espérer que cette nouvelle approche de la synthèse des désoxynucléosides, spécialement de ceux contenant des

rares désoxysucres, apportera des solutions rapides pour la synthèse de nombreux dérivés nucléosidiques d'intérêt biologique.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

([1]) K. Antonakis et M. J. Arvor-Egron, *Carbohyd. Res.* (sous presse).
([2]) B. Bellau et T. F. Gallagher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4458.
([3]) K. Antonakis, M. J. Arvor-Egron et F. Leclercq, *Carbohyd. Res.* (sous presse).
([4]) K. Antonakis et F. Leclercq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2142.
([5]) K. Antonakis et J. Herscovici, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2099.

Institut
de Recherches Scientifiques
sur le Cancer,
C. N. R. S.,
94800 *Villejuif.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure d'une nouvelle alkyl-4 coumarine isolée de* Calophyllum inophyllum. Note (*) de MM. **Adrien Cavé**, **Maurice Debray**, **Gérard Henry**, **Gerhard Kunesch** et Mme **Judith Polonsky**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La structure (I) a été attribuée à une nouvelle alkyl-4 coumarine, isolée comme constituant mineur de *Calophyllum inophyllum*.

Récemment, Games [1] a décrit l'étude de structure des constituants caractéristiques des Guttifères à l'aide de la technique de chromatographie gaz liquide-spectrométrie de masse. L'application de cette méthode lui a permis de démontrer la présence de sept coumarines dans un extrait de *Calophyllum inophyllum* L., dont deux ont été identifiées au calophyllolide [2] et à l'apétolide [3]. Parmi les autres se trouve une coumarine de poids moléculaire 382, pour laquelle les trois structures isomères (I), (II) et (III) ont été formulées sur la base de sa fragmentation en spectrométrie de masse.

Les résultats de Games nous amènent à rapporter la détermination de structure d'un constituant mineur (0,01 %) d'un extrait de *Calophyllum inophyllum* L., originaire de Madagascar. Les données suivantes permettent de lui attribuer la structure (I) :

Le composé (I) (F 121-123°) ne possède pas de pouvoir rotatoire. L'analyse centésimale et la spectrométrie de masse sont en accord avec la formule brute $C_{23}H_{26}O_5$. Son spectre de RMN (*voir* tableau) montre la

Tableau

Déplacements chimiques (parties par million) des protons du composé (I) *et constantes de couplage* (Hz)

a.........	6,02 *s*, *e*	*g*.........	6,59 *d* ($J_{g,f} = 10$)
b.........	2,94 *t* ($J_{b,c} = 7,5$)	*h*.........	3,78 *s*
c.........	1,7 *m*	*i*.........	1,88 *d* ($J_{i,k} = 8$)
d.........	1,04 *t* ($J_{d,c} = 7$)	*k*.........	6,55 *m*
e.........	1,53 s	*l*.........	1,97 *s*
f.........	5,68 *d* ($J_{f,g} = 10$)		

présence d'un cycle diméthyl-2,2 chromène [confirmé par un pic à $m/e = 367$ dû à la perte de CH_3 et formation d'un ion benzopyrylium [4]], d'une chaîne *n*-propyle en position 4, d'un noyau coumarine, d'un groupement méthoxyle ainsi que d'une chaîne tigloyle dont la présence est également indiquée par un pic à $m/e = 327$ dû à la perte de C_4H_7 dans le spectre de masse.

L'ensemble des données spectrales est en accord avec les structures (I), (II) ou (III). Afin de distinguer entre ces trois possibilités, nous avons effectué les réactions formulées dans le schéma :

II IV

(1) KOH/MeOH
(2) HCl
(3) CH_2N_2

I

(4) H_2/Pd
(5) H_2SO_4 (70%)

III V

1. Le traitement par la potasse méthanolique suivi d'acidification conduit à la formation d'un acide que nous avons isolé sous forme de son ester méthylique (IV) ($C_{24}H_{30}O_6$).

Le spectre de masse du composé (IV) ainsi obtenu montre en plus du pic moléculaire (M^+ à $m/e = 414$) et du pic de base à $m/e = 399$ (perte de CH_3) un pic à $m/e = 343$ correspondant à une perte de butène caractéristique pour la présence d'un cycle diméthyl-2,3 chromanone [3] dans la molécule. Ces données excluent la structure (II).

2. L'hydrogénation suivie d'un traitement à l'acide sulfurique à 70 % permet d'obtenir la coumarine dégradée (V) ($C_{18}H_{22}O_4$) (M^+ à $m/e = 302$). La position relative du groupement méthoxyle et du nouveau proton

aromatique a été déterminée par une étude de l'effet Overhauser nucléaire. En effet, on observe une augmentation de l'intensité du signal du proton en 8 lorsqu'on irradie le groupement méthoxyle. Ce résultat exclut la possibilité de la structure (III). L'ensemble de ces arguments prouve la structure (I) pour ce nouveau constituant de *Calophyllum.*

La lactone (I) s'est avérée identique au composé de poids moléculaire 382, mis en évidence par Games; on observe, en effet, pour les deux composés le même temps de rétention en chromatographie gazeuse sur OV 1 (3 %) et sur OV 17 (3 %) (5).

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) D. E. Games, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3187.
(2) J. Polonsky et Z. Baskevitch, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 929.
(3) S. K. Nigam, C. R. Mitra, G. Kunesch, B. C. Das et J. Polonsky, *Tetrahedron Letters*, 28, 1967, p. 2633.
(4) C. S. Barnes et J. L. Occolowitz, *Aust. J. Chem.*, 1964, p. 975.
(5) Cette expérience a été effectuée par D. Games (Cardiff).

A. C., G. H., G. K. et J. P. :
Institut de Chimie des Substances naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette, Essonne;
M. D. :
O. R. S. T. O. M., Tananarive, Madagascar.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des substituants dans quelques additions dipolaires-1.3 aux alléniques monofonctionnels.* Note (*) de

Mmes **Pierrette Battioni**, **Liliane Vo-Quang** et M. **Yen Vo-Quang**,

présentée par M. Henri Normant.

L'influence des substituants sur le site réactif, la vitesse d'addition et le sens de cyclisation est illustrée dans l'addition du diazométhane et des alléniques monofonctionnels diversement substitués par des groupes méthyles d'une part, d'ester allénique et du diphényldiazométhane, phénylazide, diphénylnitrilimine, nitriloxyde d'autre part. Une forte stéréospécificité de l'approche du réactif a été mise en évidence dans le cas des esters alléniques disubstitués et des alcoxyallènes.

Un phénomène intéressant a été mis en évidence dans l'étude de l'addition de quelques dipoles-1.3 (diazoalcanes, nitrilimines et benzonitriloxydes) aux alléniques monofonctionnels **1** [1] : la nature et le nombre des substituants, aussi bien de l'allénique que du dipôle, gouvernent l'orientation de la réaction. Cette Note a pour objet d'illustrer cette influence des substituants sur le site réactif, la vitesse d'addition et le sens de cyclisation dans deux cas extrêmes : d'une part diazométhane et alléniques monofonctionnels diversement substitués par des groupes méthyle, d'autre part un ester allénique et des dipôles présentant une dissymétrie d'encombrement sur leurs extrémités. La discussion de la réaction est limitée aux produits primaires, les alkylidène-hétérocycles **2**. Ces derniers ne sont pas stables en général; ils sont le siège de diverses réactions ultérieures : transposition, décomposition, nouvelle addition conduisant aux spirohétérocycles correspondants [1].

X, R1 ; R2, R3 — C=C=C — (⊕ ⊖ −a=b−c<) → a, b, c — ring =<

1 2

1. Influence des substituants de l'allénique. — Le diazométhane s'additionne sélectivement à la double liaison $\alpha\beta$ des cétones et esters alléniques [(1) à (4)], $\beta\gamma$ des éthers et thioéthers [(1), (3)]. Le seul sens observé correspond à la liaison du diazométhane au carbone central de l'allénique.

Une étude cinétique a été effectuée sur des mélanges stoechiométriques d'ester allénique ou d'alcoxyallène et de diazométhane, dans le diméthylformamide, à 30°. L'évolution de la réaction a été suivie en dosant le diazométhane par l'acide benzoïque. La vitesse d'addition à l'allène

a été estimée dans une réaction de compétition avec le méthoxyallène en présence d'un défaut de diazométhane dans l'éther.

1 — X=COR,COOR' → 2A — (R_1=H) — (R_2=R_3=H) → Me

1 — X=MeO,PhO — 2B

La réaction s'est avérée bimoléculaire pour les premiers 60 % de l'avancement de la réaction. Deux facteurs influencent d'une manière très sensible la vitesse de la réaction : la nature du substituant activant de l'allénique et le nombre de groupes méthyle de la chaîne allénique (tableau I).

TABLEAU I

	EtOCO(H)C=C=CH_2	PhO(H)C=C=CH_2
k_2 (l.mole^{-1}.s^{-1}) :	$7,7.10^{-2}$	$0,89.10^{-2}$
	∼1200	148
	MeO(H)C=C=CH_2	CH_2=C=CH_2
k_2 (l.mole^{-1}.s^{-1}) :	$0,18.10^{-2}$	$0,006.10^{-2}$
	30	1
	EtOCO(H)C=C=CH_2	EtOCO(Me)C=C=CH_2
k_2 (l.mole^{-1}.s^{-1}) :	$7,7.10^{-2}$	$1,16.10^{-2}$
	∼34	5
	EtOCO(Me)C=C=C(Me)(H)	EtOCO(Me)C=C=C(Me)(Me)
k_2 (l.mole^{-1}.s^{-1}) :	$1,0.10^{-2}$	$0,22.10^{-2}$
	5	1

Ces résultats sont à rapprocher de ceux qui concernent les esters éthyléniques ([5]). La réaction des alléniques est sensiblement plus lente.

2. Influence des substituants du dipôle. — Les encombrements respectifs du dipôle et de l'allénique semblent aussi jouer un rôle important (tableau II).

Tableau II

Dipôle			EtOCO(H)C=C=CH_2				MeOCO ou EtOCO(H)C=CH_2		
			αβ		βγ				
a	*b*	*c*	I (*)	II (*)	I (*)	II (*)	I (*)	II (*)	
N	N	C Ph_2	25	75	–	–	100	–	([6])
N	N	N Ph	90	10	–	–	100	–	([7])
Ph C	N	N Ph	20	80	–	–	–	100	([8])
Ph C	N	O	24	33	33	10	4	96	([9])

(*) Sens I : liaison de l'atome C du dipôle avec le carbone central de l'allénique.
Sens II : sens inverse au précédent.

Seul le nitriloxyde conduit à une addition non sélective. Le diphényldiazométhane, le phénylazide et la diphénylnitrilimine attaquent exclusivement la double liaison αβ au groupe ester.

Le sens I (par analogie avec le diazométhane, liaison de l'extrémité *c*, sp^2, du dipôle avec le carbone central de l'allénique) domine avec le phénylazide et pour la liaison βγ avec le benzonitriloxyde. Le sens inverse II est prépondérant dans le cas du diphényldiazométhane et de la diphénylnitrilimine. Une estimation de la valeur relative des interactions des substituants dans les deux états de transition possibles rend bien compte du rapport sens I/sens II obtenu.

3. Forte stéréosélectivité de l'approche dipôle-dipolarophile. — Elle a été mise en évidence dans le cas des esters alléniques disubstitués et des alcoxyallènes. En effet, le dipôle s'approche dans le plan II_1 des substituants de la double liaison n'entrant pas en réaction [et en restant dans un plan parallèle à II_2, situation qui permet un meilleur recouvrement des orbitales mises en jeu dans la formation des nouvelles liaisons σ ([10])]. Deux substituants différents (H et P) induisent une asymétrie dans l'approche des réactifs.

En effet, l'entrée 1, du côté de H, est la seule observée, aussi bien pour le diazopropane et le méthyl-4 pentadiène-2.3 oate d'éthyle que pour le diphényldiazométhane et les alcoxyallènes. Elle est largement préférentielle dans les autres cas (tableau III).

A l'exception du nitriloxyde, le site réactif, dans les exemples étudiés, apparaît donc sous la dépendance des effets électroniques. Un facteur stérique, mis en lumière dans la stéréochimie de l'approche des réactifs et dans l'influence de l'encombrement respectif de leurs substituants,

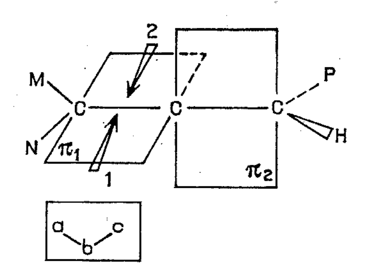


TABLEAU III

Allénique			Dipôle			Entrée	
M	N	P	*a*	*b*	*c*	1	2
EtOCO	Me	Me	N	N	CH_2	80	20
EtOCO	Me	Me	O	N	C Ph	80	20
H	H	OMe	O	N	C Ph	80	20
H	H	OPh	O	N	C Ph	85	15
H	H	OPh	O	N	C Ph *p*—Cl	80	20
EtOCO	Me	Me	N	N	C Me_2	100	0 (3)
H	H	OMe	Ph_2 C	N	N	100	0
H	H	OPh	Ph_2 C	N	N	100	0

pourrait également intervenir dans l'état de transition construit sur le modèle de Huisgen (10). En particulier, l'importance de la substitution du carbone γ de l'allénique peut être souligné [(1) à (4)]. Une discussion de l'importance relative de ces facteurs électroniques et stériques expliquerait ainsi la cinétique observée et le rapport des sens d'addition.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

(1) P. Battioni, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang et coll., *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1310; 268, série C, 1969, p. 1263; 269, série C, 1969, p. 1063; 271, série C, 1970, p. 1468.

(2) S. Corsano, L. Capito et M. Bonamico, *Ann. Chim. Italie*, 48, 1958, p. 140.

(3) S. D. Andrews et A. C. Day, *Chem. Comm.*, 1967, p. 902; A. C. Day et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 464; S. D. Andrews, A. C. Day et R. N. Inwood, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 2443.

(4) T. Sanjiki, H. Kato et M. Ohta, *Chem. Com.*, 1968, p. 496.

(5) A. Ledwith et D. Parry, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 1408; (B), 1967, p. 41; A. Ledwith et Y. Shih-Lin, *J. Chem. Soc.*, (B), 1967, p. 83.

(6) W. M. Jones, P. O. Sanderfer et D. G. Baarda, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1367.

(7) R. Huisgen, G. Szeimies et L. Mobius, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 475.

(8) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich et H. Knupfer, *Tetrahedron*, 17, 1962, p. 3.

(9) M. Christl et R. Huisgen, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5209.

(10) R. Huisgen, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2291.

Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transpositions thermiques de spiro-*[2.3] *hexanones-4 et d'alkylidènecyclobutanones.* Note (*) de MM. **Édouard Senft** et **Robert Maurin**, présentée par M. Henri Normant.

La cycloaddition entre le diméthylcétène et les cyclopropylidènecyclopropanes conduit à des dispiro-[2.0.2.2] octanones. L'isomérisation thermiquement induite de ces dernières ainsi que celle de leurs homologues monospiranniques (spiro-[2.3] hexanones-4) donne des alkénylcyclobutanones, tandis que si le cyclopropane est remplacé par une double liaison (alkylidène-2 cyclobutanones) on obtient une cyclohexénone conjuguée.

La cycloaddition du diméthyleétène au diméthyl-2.2 isopropylidène-cyclopropane **1** conduit à une seule alkylidène-4 spiro [2.3] hexanone-5 **2**, le composé **2'** n'est pas observé dans le produit de la réaction.

Le composé **2** traité par l'iodure de méthylène et le couple zinc-cuivre conduit à un mélange de dispiro [2.0.2.2] octanones stéréoisomères **3** *c* et **3** *t* qui ont été obtenues séparément par addition du diméthylcétène aux diméthyl-2.2 (diméthyl-2'.2' cyclopropylidène)-1 cyclopropanes **4** Z et **4** E.

1 2' 2 3c 3t 4Z 4E CH_2I_2 Zn-Cu O

Les structures *cis* et *trans* ont été attribuées respectivement aux composés **3** *c* et **3** *t* compte tenu du rôle antarafacial que jouent les cétènes dans les réactions de cycloaddition 2 + 2 avec les oléfines [([1]) à ([4])].

Les dispiro-[2.0.2.2] octanones **3** *c* et **3** *t* et les spiro-[2.3] hexanones-4 **5** et **8** dont la synthèse a été décrite dans une Note précédente ([5]) ont un squelette fondamental identique et présentent en particulier des substituants alkyle dans une situation propre à permettre des réarrangements thermiques avec transfert d'un hydrogène (transposition sigmatropique 1-5).

Les résultats obtenus sont réunis ci-dessous : ils sont identiques pour les deux types de dérivés spiranniques étudiés, la présence d'un deuxième substituant cyclopropyle sur le cycle à quatre ne modifie pas le cours

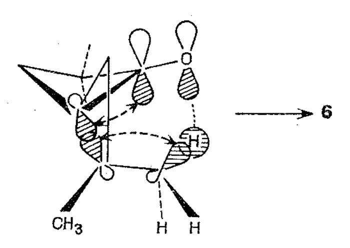
de la réaction; dans le cas de la cétone **5** on note, à côté de la diméthyl-4.4 (méthyl-2′ allyl)-2 cyclobutanone **6**, une (méthyl-2′ propène-1′ yl)-2 cyclobutanone **7** résultant d'une isomérisation de **6**, isomérisation déjà observée dans le cas de la pinone ([6]).

140-180°C 2h
OH
5 6 7

$(CH_2)_5$
180°C 3h
8 9

160°C 2h
3c ou 3t 10

Ces résultats peuvent s'interpréter par application des règles de Woodward et Hoffmann : ainsi, dans le cas de la tétraméthyl-1.1.5.5 spiro-[2.3] hexanone-4 **5**, la transposition fait intervenir l'orbitale π du groupement carbonyle, une liaison σ appartenant au cyclopropane et une liaison σ (C—H) du groupement méthyle syn par rapport au carbonyle (transposition du type $\pi_s^2 + \sigma_s^2 + \sigma_s^2$).



Dans le cas des alkylidènecyclobutanones la réaction est plus complexe. Le composé **11** porté à 300°C conduit à une cyclohexénone conjuguée dont les caractéristiques spectrales sont en accord avec celles de la littérature ([7]). On observe la formation d'un autre composé qui n'a pu être identifié.

300°C
11 12 13

Dans ce cas l'isomérisation pourrait faire intervenir les orbitales π du groupement carbonyle et de la double liaison ainsi que l'orbitale σ de la liaison C—H du méthyle syn par rapport au carbonyle.

Un tel processus $(\pi_s^2 + \pi_s^2 + \sigma_s^2)$ conduirait au composé **12** (non isolé), ce dernier subissant enfin une transposition sigmatropique 1-3 $(\pi_s^2 + \sigma_a^2)$ pour conduire au composé **13**.

Une étude plus approfondie du mécanisme de cette dernière réaction est actuellement en cours.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) J. E. Baldwin et J. A. Kapecki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3106.

(2) R. Huisgen, L. Feiler et G. Binsch, *Angew. Chem. int. Ed.*, 3, 1964, p. 753.

(3) R. Montaigne et L. Ghosez, *Ibid.*, 7, 1968, p. 221.

(4) J. C. Martin, V. W. Goodlett et R. D. Burpitt, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4309.

(5) R. Maurin et M. Bertrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 998; R. Maurin, E. Senft et M. Bertrand, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 346.

(6) J. M. Conia, F. Leyendecker et C. Dubois-Faget, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 129.

(7) J. Jacques et A. Bruylants, *Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg.*, 54, 1968, p. 1015.

Laboratoire de Synthèse organique A
associé au C. N. R. S. n° 109,
Université de Provence,
place Victor-Hugo,
13003 *Marseille,*
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'un analogue silicié du stilboestrol : le 4.4'-dihydroxy α, β-bis (triméthylsilyl) stilbène.* Note (*) de MM. **Raymond Calas** et **Paul Bourgeois**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse d'un analogue silicié du stilboestrol : le 4.4'-dihydroxy α, β-bis (triméthylsilyl) stilbène, a été réalisée à partir du 4.4'-diméthoxytolane. Elle met en application deux méthodes découvertes au laboratoire : passage d'un système acétylénique à un système éthylénique α, β-disilicié et déméthylation d'un éther en phénol correspondant par l'intermédiaire d'un phénoxysilane.

Un grand nombre de dérivés du 4.4'-dihydroxystilbène α, β-disubstitués par des groupes organiques ont été décrits et se sont révélés souvent physiologiquement actifs [1].

Nous avons synthétisé un dérivé de ce type dans lequel des groupes organiques unis aux carbones éthyléniques sont remplacés par des groupes triméthylsiliciés.

La synthèse est effectuée à partir du 4.4'-diméthoxytolane (I). Celui-ci est obtenu, comme il a déjà été signalé, au moyen des réactions suivantes : l'anisaldéhyde est transformé en anisoïne [2] qui est oxydée en anisile [3]; ce dernier, traité par le phosphite d'éthyle en tube scellé à 215°, conduit au dérivé acétylénique (I) [4].

$CH_3O-C_6H_4-CHO \xrightarrow[KCN]{C_2H_5OH} CH_3O-C_6H_4-CH(OH)-CO-C_6H_4-OCH_3 \xrightarrow[CH_3CO_2H]{NH_4NO_3} CH_3O-C_6H_4-CO-CO-C_6H_4-OCH_3$

$\xrightarrow[\text{tube scellé } 215°]{P(OC_2H_5)_3} CH_3O-C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4-OCH_3$ (I)

A partir de (I) le problème était : 1° l'addition de deux groupes organosiliciés à la triple liaison; 2° la déméthylation des groupes méthoxylés.

1° La silylation a été réalisée en appliquant une méthode découverte au laboratoire : traitement d'un acétylénique par un triorganochlorosilane en présence de magnésium et d'hexaméthylphosphorotriamide [5].

Avec le triméthylchlorosilane, nous obtenons après hydrolyse le 4.4'-diméthoxy α, β-bis (triméthylsilyl) stilbène (II) : F 132° (méthanol).

$CH_3O-C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4-OCH_3$ (I) $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ Me_3SiCl,\ Mg,\ HMPT} CH_3O-C_6H_4-C(SiMe_3)=C(SiMe_3)-C_6H_4-OCH_3$ (II)

2° Le passage des groupes méthoxylés aux groupements hydroxylés correspondants n'a pas été envisagé au moyen des procédés habituels : on pouvait craindre en effet qu'ils n'amènent des scissions de la liaison carbone-silicium. Nous avons opéré suivant une méthode décrite par l'un de nous [6] : tout d'abord par chauffage au reflux du triméthylchlorosilane en présence de quantités catalytiques de chlorure de gallium, le composé diméthoxylé est transformé en phénoxysilane (III); l'hydrolyse, très facile, de ce dernier conduit ensuite au diphénol correspondant (IV) : F 265° (benzène).

$$CH_3O-C_6H_4-C(SiMe_3)=C(SiMe_3)-C_6H_4-OCH_3 \xrightarrow[-CH_3Cl]{Me_3SiCl,\ GaCl_3} Me_3SiO-C_6H_4-C(SiMe_3)=C(SiMe_3)-C_6H_4-OSiMe_3 \ (III)$$

$$III \xrightarrow[H^+]{H_2O} [Me_3Si]_2O + HO-C_6H_4-C(SiMe_3)=C(SiMe_3)-C_6H_4-OH \ (IV)$$

Les caractéristiques physicochimiques de (IV) correspondent bien à celles du composé attendu (infrarouge, résonance magnétique nucléaire, spectrographie de masse et microanalyse élémentaire).

On ne conclut pas sur la structure *cis* ou *trans* du dérivé obtenu mais il est très vraisemblable que l'on a affaire à la forme *trans* étant donné, d'une part, son point de fusion élevé, d'autre part l'encombrement stérique des groupements siliciés qui défavorise la forme *cis*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1° *Silylation du 4.4'-diméthoxytolane* (I). — I : 8 g (0,033 mole); Mg : 2 g (excès); Me_3SiCl : 15 g (excès) HMPT : 50 cm^3. Le mélange est chauffé à 90-95° pendant 10 h. Hydrolyse dans l'eau glacée, extraction à l'éther. On récupère 9,2 g de (II) (Rdt 71 %) recristallisé dans le méthanol : F 132°.

Masse moléculaire : 384 (spectr. de masse : pic moléculaire, $m/e = 384$). RMN : δ (10^{-6}), CH_3O : 3,82; Φ : 6,89; Si $(CH_3)_3$: — 0,33 (réf. $CHCl_3$). Analyse : $C_{22}H_{32}O_2Si_2$, calculé %, C 68,75; H 8,33; Si 14,58; trouvé %, C 68,92; H 8,30; Si 14,55.

2° *Déméthylation du composé* (II). — II : 4,7 g (0,012) mole; Me_3SiCl : 10 g (excès); $GaCl_3$: 0,05 g. Le mélange est chauffé pendant 12 h au reflux de Me_3SiCl. Sur une cuve à eau saturée de NaCl on recueille 400 cm^3 de CH_3Cl. Après distillation du chlorosilane en excès, le résidu est versé dans 100 cm^3 d'eau additionnée de 5 g de HCl concentré, agité pendant 1 h puis extrait à l'éther.

Après évaporation, on obtient 3,5 g de (IV) (Rdt 82 %) recristallisé dans le benzène, F 265-266°. M = 356 (spectr. de masse : pic moléculaire,

$m/e = 356$). RMN (solvant : acétone D_6) : δ (10^{-6}), OH : 8,17; Φ : 6,88; Si $(CH_3)_3$: — 0,32 (réf. $CHCl_3$). Analyse : $C_{20}H_{28}O_2Si_2$, calculé %, C 67,41; H 7,86; Si 15,73; trouvé %, C 67,36; H 7,70; Si 15,63.

Conclusion. — Il a été observé que dans les dérivés α, β-disubstitués du 4.4'-dihydroxystilbène, le remplacement des groupements éthyle par des groupes isopropyle entraînait une très forte diminution de l'activité oestrogène ([1]). On pouvait s'attendre à un résultat dans le même sens avec le composé substitué par des groupes Si $(CH_3)_3$, encore plus ramifiés que des isopropyles. C'est ce qui a été observé : l'activité oestrogène de (IV) n'est pas appréciable ([7]).

(*) Séance du 16 octobre 1972.

([1]) E. C. Dodds, L. Golberg, E. I. Grunfeld, W. Lawson, C. M. Saffer Jr. et R. Robinson, *Proc. Roy. Soc.*, B, 132, 1945, p. 83-89.
([2]) G. Sumrell, J. I. Stevens et G. E. Coheen, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 39.
([3]) B. Klein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1474.
([4]) T. Mukaiyama, H. Nambu et T. Kumamoto, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2243.
([5]) J. Dunogues, R. Calas et N. Duffaut, *J. Organometal. Chem.*, 20, 1969, p. 20-21.
([6]) R. Calas, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1402.
([7]) Les essais biologiques ont été effectués par MM. Guyonnet et Lenoel dans les Laboratoires de Recherches de la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc. Selon la technique de Rubin, le produit (IV) a été trouvé dépourvu d'activité œstrogène chez la Souris jusqu'à la dose quotidienne de 16 μg/kg s. c. pendant 3 jours.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire
des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
33405 *Talence,*
Gironde.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des diènes fonctionnels. Hydrolyse acidocatalysée des éthoxy-diènes.* Note (*) de M. **Jean-Paul Gouesnard**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydrolyse acide des éthoxy-diènes conduit aux dérivés carbonylés conjugués correspondants. L'emploi de D_2O permet l'obtention d'aldéhydes ou de cétones deutériés. Les positions de fixation de l'atome de deutérium ainsi que les variations de la vitesse d'hydrolyse sont discutées en fonction de la distribution électronique dans les diènes, calculée par la méthode CNDO 2.

La cinétique d'hydrolyse et le mécanisme réactionnel correspondant des éthers vinyliques ont fait l'objet de très nombreuses études [(1) à (6)]. Cependant l'hydrolyse des diènes fonctionnels a été peu étudiée. Les aminobutadiènes [(7), (8)] et les éthoxy-diènes [(9), (10), (11)] conduisent en milieu acide aux composés carbonylés conjugués. Il est désormais admis que l'étape déterminante de cette réaction est la fixation de l'ion H^+ sur le nucléophile. Dans le cas des éthoxy-diènes, la protonation peut théoriquement avoir lieu sur différents atomes de carbone et la prévision du site de fixation de H^+ est délicate. Par contre, l'emploi de D_3O^+ pour l'hydrolyse permet de mettre en évidence sans ambiguïté le centre de fixation de D^+ dans la chaîne conjuguée. Avec les éthoxy-1 diènes **1**, le deutérium se fixe sur le carbone 4 tandis que les diènes **2**, possédant le groupement OC_2H_5 sur le carbone 2, sont attaqués sur le carbone 1.

$$\overset{4}{CH_2}{=}\underset{R}{\overset{3}{C}}{-}\underset{R'}{\overset{2}{C}}{=}\underset{R''}{\overset{1}{C}}{-}OEt \xrightarrow{D_3O^+} CH_2D{-}\underset{R}{C}{=}\underset{R'}{C}{-}\underset{R''}{C}{=}O$$

1

(*a*) $R = R' = R'' = H$		(*d*) $R'' = CH_3$,	$R = R' = H$
(*b*) $R = CH_3$,	$R' = R'' = H$	(*e*) $R = R' = CH_3$,	$R'' = H$
(*c*) $R' = CH_3$,	$R = R'' = H$		

$$R''\overset{4}{C}H{=}\underset{R'}{\overset{3}{C}}{-}\underset{OEt}{\overset{2}{C}}{=}\overset{1}{C}HR \xrightarrow{D_3O^+} R''CH{=}\underset{R'}{C}{-}\underset{O}{\overset{}{C}}{-}CHDR$$

2

(*a*) $R = R' = R'' = H$		(*c*) $R' = CH_3$,	$R = R'' = H$
(*b*) $R = CH_3$,	$R' = R'' = H$	(*d*) $R'' = CH_3$,	$R = R' = H$

L'examen des spectres RMN permet de préciser sans ambiguïté la position de D dans la cétone ou l'aldéhyde.

Nous avons, d'autre part, mesuré les constantes de vitesse de cette réaction qui est d'ordre 2 par rapport au diène et à l'espèce protonante. La position du groupement OC_2H_5 et des substituants méthylés sur la chaîne diénique est susceptible de faire varier la vitesse d'un facteur 1000. C'est ainsi que l'on obtient, par exemple, les valeurs suivantes à 22°C ($k_2 . 10^3$ l.mole^{-1}.s^{-1})

1 *a*	(E)	3,1	**2** *a*	260
1 *b*	(Z)	80,6	**2** *d* (E)	3 000
	(E)	79		
1 *d*	(E)	32		

Ces résultats montrent que la réaction est accélérée par des substituants donneurs d'électrons : lorsque la délocalisation électronique est favorisée 1 *b*, 1 *d* ou **2** *d* la vitesse se trouve augmentée d'un facteur 10 ou 30. D'autre part, il ne semble pas que la géométrie (Z) ou (E) de la double liaison ait une influence notable sur la vitesse de réaction comme le montre l'exemple 1 *b*. Par contre, les composés 1 *d* et 2 *d* qui ne diffèrent que par la place du groupe OEt sur la chaîne diénique manifestent un comportement différent : la vitesse est 100 fois supérieure dans le second cas.

L'étape déterminante de la réaction d'hydrolyse est la fixation d'un ion H^+ ou D^+ sur le centre nucléophile du diène. La théorie de Klopam [12] et les notions de réactifs durs et mous [13] [14] peuvent être appliquées à cette réaction. L'ion H^+ étant un réactif dur, il était raisonnable de penser que la réaction serait de type dur-dur contrôlée par les charges.

Avec les éthoxy-2 diènes **2**, on vérifie que la fixation de deutérium se fait sur le carbone 1 porteur de la charge négative la plus importante (centre dur). De même, la corrélation entre la vitesse d'hydrolyse et la charge portée par le carbone 1 est satisfaisante.

Par contre, la réactivité des éthoxy-1 diènes **1** est plus difficile à expliquer. Il semblerait que la réaction soit contrôlée par les charges pour les composés **1** *b*, **1** *c* et **1** *e* et par les coefficients des orbitales frontières pour **1** *a* et **1** *d*. En effet, si on constate une augmentation de la vitesse avec la charge totale pour les trois premiers composés, il semble que les diènes **1** *a*, **1** *c* et **1** *d* qui possèdent des charges voisines sur le carbone 1 (4,046-4,054) présentent des vitesses de réaction différentes et mettent en évidence l'importance des coefficients des orbitales moléculaires : la vitesse est d'autant plus grande que l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée est voisine de 0 [15].

1 *a*	$\log k = -2,5$	$E(HO) = -0,431\ \beta$
1 *c*	$-1,9$	$-0,427$
1 *d*	$-1,5$	$-0,411$

Nous nous proposons d'étendre ultérieurement ces résultats à des diènes possédant une gamme de réactivité plus étendue et de calculer les paramètres thermodynamiques de la réaction d'hydrolyse des diènes fonctionnels.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) D. M. Jones et N. F. Wood, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5400.
(2) A. Ledwith et H. J. Woods, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 753.
(3) P. Salomaa, A. Kankaanpera et M. Lajunen, *Acta Chem. Scand.*, 1966, p. 1790.
(4) P. Salomaa et P. Nissi, *Acta Chem. Scand.*, 1967, p. 1386.
(5) T. Okuyama, T. Fueno, H. Nakatsuji et J. Furakawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, p. 5826.
(6) M. M. Kreevoy et J. M. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, p. 6809.
(7) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz et R. Terrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, p. 207.
(8) H. O. House, B. M. Trost et coll., *J. Org. Chem.*, 1965, p. 2513.
(9) H. Normant et G. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 429.
(10) G. J. Martin et J. P. Gouesnard, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 121; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2501.
(11) J. P. Gouesnard, *Thèse de Doctorat ès Sciences physiques*, Nantes, 1970.
(12) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, p. 223.
(13) O. Eisenstein, J. M. Lefour et Nguyen Trong Anh, *Chem. Comm.*, 16, 1971, p. 969; *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1310.
(14) J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3871.
(15) J. P. Gouesnard, M. Blain, S. Odiot et G. J. Martin (à paraître).

Chimie organique physique,
Équipe de Recherches
associée au C. N. R. S. n° 315,
38, boulevard Michelet,
44000 Nantes,
Loire-Atlantique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des dérivés monosubstitués de l'acide orthophosphorique par action du cyanure de sodium sur les dioxaphospholannes*-1.3.2. Note (*) de MM. **Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

Par action du cyanure de sodium sur les alcoxy ou aryloxy-2-oxo-2-dioxaphospholanne-1.3.2 en milieu polaire aprotique les auteurs obtiennent les sels disodiques des acides alcoyl ou aryl-phosphoriques avec de bons rendements.

L'importance biologique des dérivés monosubstitués de l'acide orthophosphorique a suscité de très nombreuses recherches en vue d'accéder à ces composés par synthèse.

La condensation du phosphate de cyanoéthyle sur un alcool en présence du dicyclohexylcarbodiimide, puis l'élimination du reste cyanoéthyle par hydrolyse alcaline douce constitue jusqu'à présent la technique la plus générale et la plus commode pour préparer les monoesters ([1]). Néanmoins, cette méthode est délicate à réaliser et nécessite des réactifs coûteux.

Dans le cadre de nos recherches concernant l'action des réactifs nucléophiles sur les hétérocycles (I) [([2]), ([3])], et en vue d'obtenir les dérivés β-cyanés (III) susceptibles de conduire par hydrolyse alcaline ou en présence d'une base forte, aux monoesters (IV), nous avons étudié l'action du cyanure de sodium sur les alcoxy-2 et aryloxy-2-oxo-2-dioxaphospholanne-1.3.2 (II).

A = R—, Ar—, RO—, ArO—, —NRR'
Y = O, S

B = CH_2, $CH_2—CH_2$, (o-phénylène)

(I) : A—P(=Y)(—O—B—)(—O—CH_2—) (cycle)

(II) : A—P(=O)(—O—)(—O—) (cycle)

(III) : A—P(=O)(—O—CH_2—CH_2—CN)(—O—)

(IV) : A—P(=O)(ONa)(ONa)

Si l'on fait réagir deux molécules de cyanure de sodium sur une molécule de dioxaphospholanne (II) dans un solvant polaire aprotique (par exemple le diméthylsulfoxide, le diméthylformamide, l'hexaméthylphosphorotriamide, la N-méthyl-pyrrolidone, etc.) on obtient après quelques heures de réaction entre 60 et 80°C un abondant précipité blanc constitué par le sel disodique (IV).

Les composés (IV) sont des solides blancs, très solubles dans l'eau, insolubles en général dans les solvants organiques. Leurs structures ont été déterminées par dosage de la deuxième acidité, par les analyses élémentaires et par la résonance magnétique nucléaire protonique.

Le tableau I montre quelques résultats obtenus.

TABLEAU I

$$AH + ClP(O)(OCH_2CH_2O) \xrightarrow[C_6H_6]{Et_3N} A{-}P(O)(OCH_2CH_2O) \xrightarrow[DMSO]{NaCN} A{-}P(O)(ONa)_2$$

A	A—P(O)(OCH₂CH₂O) (a) Rdt (%)	RMN (H) δ.10⁻⁶ (TMS)			A—P(O)(ONa)₂ Rdt (%)	RMN (H) δ.10⁻⁶ D₂O
$(CH_3)_2CHO-$ (b = CH)	Quant	CCl_4	a (d) b (m)	4,35 4,50	88	b (m) 4,25
cyclohexyl-O– (b = CH)	»	CCl_4	a, b (m)	4,34	87	b (m) 3,9
CH_3–(cyclohexyl, 2-O–)–$CH(CH_3)_2$ (b = CH₃)	»	C_6D_6	a (m) b (d)	3,8 0,9	55	b (d) 0,95
$CH_2{=}C(CH_3){-}(CH_2)_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}O{-}$ (b = CH₂)	95	C_6D_6	a (d) b (q)	3,95 4,6	70	b (q) 4,25
C_6H_5O- (b = C₆H₅)	96	C_6D_6	a (m) b (m)	4,2 7,22	85	b (m) 7,25
CH_3–(phényl, 2-O–)–$CH(CH_3)_2$ (b = CH₃)	90	CCl_4	a (m) b (d)	4,18 1,2	70	b (d) 1,28
(phényl, 2-O–)–$O{-}CH_3$ b	Quant.	$CDCl_3$	a (m) b (s)	4,37 3,85	80	b (s) 3,83
morpholino $N{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}$ (b = CH₂O)	»	$CDCl_3$	a (m) b (d. de t)	4,36 4,16	93	b ~ 3,8
CH_3–(phényl)–$CH(CH_3){-}O{-}$ (b = CH)	80		a (m) b (q de d)	3,84 5,58	80	b (q de d) 5,30
(pyridyl)–CH_2O- (b = CH₂)	95	C_6D_6	a (d) J 10,6 Hz b (d) J 10 Hz	4,07 5,05	60	b (d) 4,9 J 6 Hz
(thiazolyl, 4-CH_3 b)–$CH_2{-}CH_2O{-}$	95	$CDCl_3$	a (m b (s)	4,28 2,38	70	b (s) 2,38

Déplacement chimique de quelques groupements caractéristiques : d : doublet; m : multiplet; q : quadruplet; s : singulet; t : triplet.

Le mécanisme de cette réaction de « déethylénation » est vraisemblablement le suivant :

$$\underset{\text{cycle}}{CN^{-}\; CH_2{-}O,\ CH_2{-}O}\!>\!P(=O){-}A \rightarrow \underset{\text{(III)}}{N{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}O(-O{-})P(=O){-}A}$$

$$\downarrow\ {+CN^-}\ {-HCN}$$

$$\underset{\text{(IV)}}{A{-}P(=O)(O{-})(O{-})} + NC{-}CH{=}CH_2 \leftarrow \underset{\text{(V)}}{N{\equiv}C{-}\overset{-}{C}H{-}CH_2{-}O(-O{-})P(=O){-}A}$$

L'ion cyanure, dans une première étape, réagit sur l'un des carbones du cycle dioxaphospholanne selon un mécanisme SN^2 pour conduire au dérivé β-cyanoéthyle (III) qui est ensuite transformé en carbanion (V) sous l'action de la grande basicité de l'ion cyanure; enfin, le carbanion (V) instable provoque une réaction d'élimination pour donner l'acrylonitrile et le phosphate (IV).

Dans une prochaine publication, nous donnerons d'autres exemples montrant le caractère général de cette réaction et nous étudierons son mécanisme.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) G. M. TENER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 159.

(2) P. CHABRIER, N. T. THUONG et D. LEMAITRE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1802.

(3) H. P. NGUYEN, N. T. THUONG et P. CHABRIER, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1465; 272, série C, 1971, p. 1145 et 1588.

Laboratoire de Chimie organique du Phosphore,
Centre Marcel Delépine,
C. N. R. S.,
45045 *Orléans-Cedex,*
Loiret.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action des dérivés zincique et aluminique d'halogénures de cinnamyle sur les cétones et les aldéhydes. Étude de la réversibilité de la réaction en série organozincique.* Note (*) de MM. **François Gérard** et **Philippe Miginiac**, présenté par M. Henri Normant.

En mettant à profit la réversibilité de l'action du dérivé zincique du bromure de cinnamyle sur une cétone ou un aldéhyde, il est possible, dans certains cas, d'obtenir le seul alcool de structure **3**. Par contre, en utilisant le dérivé aluminique du chlorure de cinnamyle, on obtient, avec une cétone, un alcool de structure **2**.

Dans une Note précédente, nous avons étudié l'action du dérivé zincique du bromo-1 pentadiène-2.4 sur un certain nombre d'aldéhydes et de cétones [1]. Nous avons montré qu'il était possible de mettre à profit la réversibilité de la réaction de condensation pour préparer des alcools de type **1** :

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C(OH)RR' \quad \mathbf{1}$$

Nous avons étendu cette étude au cas du dérivé zincique du bromure de cinnamyle préparé au sein du THF selon Gaudemar [2]. Dans sa réaction avec un aldéhyde ou une cétone, deux alcools **2** et **3** peuvent en principe prendre naissance :

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}ZnBr \xrightarrow[(2)\ H_2O]{(1)\ R{-}CO{-}R'} \begin{cases} CH_2{=}CH{-}CH(C_6H_5){-}C(OH)RR' & \mathbf{2} \\ C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C(OH)RR' & \mathbf{3} \end{cases}$$

Cas des cétones. — Dans chaque cas l'alcoolate obtenu après condensation à 0° a été maintenu sous agitation pendant 3 h à température ambiante : une fraction a alors été hydrolysée tandis que la fraction restante a été maintenue durant 45 h à 60° avant hydrolyse (*voir* tableau I). Rappelons que ces dernières conditions nous avaient permis d'obtenir des alcools de type **1** à partir du bromo-1 pentadiène-2.4 [1].

Tableau I

	3 h à 20°/THF			3 h à 20°/THF +45 h à 60°/THF		
	Rdt %	**2** %	**3** %	Rdt %	**2** %	**3** %
$CH_3{-}CO{-}CH_3$	60	100	–	70	18	82 (*)
$C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5$	40	58	42	49	–	100
$CH_3{-}CO{-}$iso-C_3H_7	44	62	38	52	–	100
n-$C_3H_7{-}CO{-}$*n*-C_3H_7	42	54	46	52	–	100
iso-$C_3H_7{-}CO{-}$iso-C_3H_7	40	–	100	–	–	–

(*) Par chauffage 5 h à 100°C dans le HMPT, on obtient un mélange renfermant 5 % d'alcool **2**. Par distillation, on obtient le seul alcool **3** avec un rendement de 22 %.

Cas des aldéhydes. — Comme avec le dérivé zincique du bromo-1 pentadiène-2.4, nous avons étudié la réversibilité de la réaction en chauffant l'alcoolate initialement formé, durant 5 h à 100° en milieu HMPT (tableau II).

Tableau II

	3 h à 20°C/THF			3 h à 20°C/THF +5 h à 100°C/HMPT		
	Rdt %	**2** %	**3** %	Rdt %	**2** %	**3** %
H—CHO	(*)	100	–	30	100	–
CH_3—CHO	63	100	–	43	40	60
C_2H_5—CHO	61	100	–	50	35	65 (**)
C_3H_7—CHO	90	100	–	44	5	95
iso-C_3H_7—CHO	54	100	–	46	–	100
n-C_6H_{13}—CHO	58	100	–	40	–	100

(*) Dans ce cas, l'emploi du trioxyméthylène nécessite un chauffage de 8 h à 60° (Rdt 45 % à partir du bromure de cinnamyle).

(**) En réalisant un chauffage à 120° durant 5 h, on obtient le seul alcool **3** mais avec un rendement de 25 %.

Nous venons de voir que l'action, à froid, du dérivé zincique du bromure de cinnamyle sur une cétone conduit, le plus souvent, à un mélange de deux alcools **2** et **3**. Rappelons que le dérivé zincique du bromo-1 pentadiène-2.4 conduit également à froid, à un mélange de deux alcools **1** et **4** ([1]) :

4 $CH_2=CH—CH(CH=CH_2)—C(OH)RR'$ $CH_2=CH—CH=CH—CH_2—C(OH)RR'$ **1**

L'obtention des seuls alcools **2** et **4** par distillation fractionnée de tels mélanges étant difficile, il était intéressant d'envisager leur préparation par une autre voie. A cet effet nous avons étudié l'emploi d'un dérivé aluminique. On sait en effet que le dérivé aluminique d'un bromure α-éthylénique donne lieu à une transposition allylique totale lors de son action sur une cétone [([3]), ([4])]. [Nous aurions pu également envisager l'emploi des magnésiens dérivant du chloro-1 pentadiène-2.4 ([5]) et du chlorure de cinnamyle [([6]), ([7])], mais compte tenu de leur préparation délicate, cette voie n'a pas été retenue.]

Que ce soit dans l'éther ou le THF, le bromo-1 pentadiène-2.4 conduit, en présence d'aluminium, uniquement aux carbures de doublement. Alors que la littérature ne signale aucune préparation d'aluminique à partir d'un chlorure α-éthylénique, il nous a été possible d'obtenir le dérivé aluminique du chloro-1 pentadiène-2.4 avec un rendement de l'ordre de 60 %, en réalisant une lente introduction de ce chlorure sur de l'aluminium au sein du THF, le milieu réactionnel étant maintenu à 60°. La condensation du réactif ainsi obtenu avec diverses cétones conduit aux seuls alcools **4** avec les rendements suivants :

C_2H_5—CO—C_2H_5 : 52 % CH_3—CO—iso-C_3H_7 : 35 %
n-C_3H_7—CO—*n*-C_3H_7 : 78 %
n-C_4H_9—CO—*n*-C_4H_9 : 66 % iso-C_3H_7—CO—iso-C_3H_7 : 50 %
iso-C_4H_9—CO—iso-C_4H_9 : 38 %

Signalons que nous n'avons obtenu aucun alcool de condensation avec l'oxyde de mésityle : cette observation confirme le comportement anormal des dérivés aluminiques α-éthyléniques vis-à-vis des composés carbonylés α-éthyléniques ([3]).

Opérant dans des conditions analogues, nous avons également préparé le dérivé aluminique du chlorure de cinnamyle : sa condensation avec des cétones permet d'obtenir des alcools **2** avec des rendements moyens :

C_2H_5—CO—C_2H_5 : 41 % CH_3—CO—iso-C_3H_7 : 42 %
n-C_3H_7—CO—*n*-C_3H_7 : 38 %

Par contre la diisopropylcétone est sans action sur l'aluminique du chlorure de cinnamyle alors que l'alcool attendu se forme à partir de l'aluminique du chloro-1 pentadiène-2.4.

En résumé, ce travail montre que selon les conditions expérimentales (températures de réaction, nature du métal) un organométallique dérivant d'un halogénure de cinnamyle permet d'obtenir soit un alcool de structure **2** soit un alcool de structure **3**.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

([1]) F. Gérard et Ph. Miginiac, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 674.
([2]) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
([3]) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1475.
([4]) B. Gross, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3605.
([5]) Ph. Miginiac, *Ann. Chim.*, [13], 7, 1962, p. 445.
([6]) Ou Kiun Houo, *Ann. Chim.*, [11], 13, 1940, p. 175.
([7]) R. H. Dewolfe, D. O. Johnson, R. I. Wagner et W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4798.

Laboratoire
de Chimie des Organométalliques,
Groupe de Recherches
de Chimie organique,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers,*
Vienne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition radicalaire du diacétate de glycol au β-pinène. Préparation du (p-menthène-1 yl-7) éthanediol.* Note (*) de MM. **Michel Cazaux**, **Bernard Maillard** et **Robert Lalande**, présentée par M. Henri Normant.

Alors que l'éthanediol-1.2 n'a pu être fixé au β-pinène, son diacétate conduit à un mélange de composés d'addition résultant des deux attaques radicalaires possibles sur le substrat.

De nombreux auteurs ([1]) ont déjà mentionné que la fixation radicalaire des alcools sur les oléfines se fait par arrachement d'un atome d'hydrogène géminé à l'hydroxyle. L'homolyse d'autres liaisons C—H a été mise en évidence au laboratoire [([2]), ([3])] lors de la réaction d'un grand nombre d'alcools primaires et secondaires avec le β-pinène.

Désirant préparer le (*p*-menthène-1 yl-7) éthanediol (III), inconnu jusqu'ici, nous avons cherché à fixer par addition radicalaire l'éthanediol sur le β-pinène. En fait, dans les conditions habituelles de la réaction (rapports molaires diol/oléfine/peroxyde de di-*t*-butyle : 10/1/0,2, chauffage sous agitation, 6 h à 140-150°), on n'isole pratiquement pas de produit d'addition.

Ce résultat curieux peut être attribué, en partie, à la faible activation apportée par les groupes hydroxyle, et en partie à la faible miscibilité de l'éthanediol et du β-pinène, dans les conditions de réaction. En effet, Diery ([4]) a très récemment pu obtenir un produit d'addition du glycol sur le décène-1, mais il s'avère que les réactifs sont plus miscibles que dans le cas du β-pinène.

Aussi, avons-nous essayé de pallier cet inconvénient en opérant sur le diacétate de glycol, miscible, même à froid, au β-pinène. On sait en effet ([5]) qu'un ester réagit simultanément par ses groupes alcoxy et acyle, et les résultats déjà connus dans une série d'esters homologues ([6]) pouvaient laisser prévoir une attaque non négligeable sur le chaînon $—O—CH_2—CH_2—O—$.

On peut rappeler à ce sujet un résultat intéressant, obtenu par Nikishin et coll. ([7]) : le diacétate de méthylène, lors de son addition radicalaire à l'octène-1, ne semble pas attaqué de façon décelable sur le méthylène du chaînon $—O—CH_2—O—$; en effet, après hydrolyse du composé d'addition, les auteurs n'ont pu isoler l'aldéhyde qui résulterait normalement d'une attaque radicalaire du méthylène.

$$R—CH=CH_2 + AcOCH_2OAc \xrightarrow{\text{PDTB}} \begin{cases} R—CH_2—CH_2—CH(OAc)_2 & (1\ \%) \\ R—CH_2—CH_2—CH_2—COOCH_2OAc & (99\ \%) \end{cases}$$

Dans les conditions expérimentales suivantes (chauffage 6 h, à 150°, d'un mélange diacétate de glycol-oléfine-peroxyde de di-*t*-butyle en proportions molaires 20-1-0,2), on obtient une fraction d'addition (Rdt 30 %), qui présente deux pics en CPV (rapport environ 1/3). Après saponification de ce distillat, on attribue respectivement ces deux pics aux deux composés d'addition (I) et (II).

$AcOCH_2CH_2OAc$

CH_2-CH-CH_2 OAc OAc

OH^-

CH_2-CH-CH_2 OH OH

I

III

CH_2-CH_2-C(=O)-O-$(CH_2)_2$-OAc

1/ OH^- 2/ H^+

CH_2-CH_2-COOH

II

IV

En effet, après séparation des produits neutre et acide, on isole l'acide (*p*-menthène-1) yl-7 acétique (IV), identique (F, CPV de l'ester méthylique) à un échantillon de référence ([8]), ainsi que le (*p*-menthène-1) yl-7 éthanediol-1.2 (III) dont la structure est démontrée par RMN : outre les signaux caractéristiques de la structure *p*-menthénique — doublet centré à $0{,}89.10^{-6}$ (6 H), multiplet centré vers $5{,}5.10^{-6}$ (1 H éthylénique) — on observe un massif complexe, entre 3,10 et $4{,}00.10^{-6}$ (5 H) attribuable aux protons du groupe $-C\underline{H}O\underline{H}-C\underline{H}_2-O\underline{H}$; après échange à l'eau lourde, l'intégration ne laisse plus apparaître que trois protons.

Pour effectuer le dosage des deux composés d'addition, nous avons opéré par CPV et RMN, au moyen des deux composés de référence. Le diester (I) est obtenu par acétylation (anhydride acétique-pyridine) du diol (III). Son spectre RMN présente, outre les signaux caractéristiques de la structure *p*-menthénique, deux singulets à 1,96 et $2{,}00.10^{-6}$ $\left(C\underline{H}_3-\underset{\displaystyle O}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}-O\right)$, ainsi que deux multiplets, centrés vers $5{,}05.10^{-6}$ et $4{,}05.10^{-6}$ attribuables aux protons $-O-\overset{|}{C\underline{H}}-C\underline{H}_2-O-$.

Le diester (II) est obtenu par action de l'acide (IV) sur le monoacétate de glycol, au reflux du benzène, en présence d'acide *p*-toluène sulfonique.

Son spectre RMN présente notamment deux singulets à $4{,}21.10^{-6}$ $(-O-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-O-)$ et à $2{,}01.10^{-6}$ $\left(O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C\underline{H}_3\right)$.

Les dosages RMN et CPV conduisent à des pourcentages respectifs de 24 et 76 %, pour les composés d'addition (I) et (II).

Compte tenu du fait que six atomes d'hydrogène concourent à la formation du diester (II), contre quatre atomes pour le diester (I), la réactivité radicalaire, par atome, du chaînon éthylènedioxy, se révèle deux fois moindre que celle des groupes acétyle.

Diacétate de (p-menthène-1 yl-7) éthylène (I), $C_{16}H_{26}O_4$: $É_{0,05}$ 123-125°C; n_D^{20} 1,4724; calculé %, C 68,05; H 9,28; trouvé %, C 68,03; H 9,32.

Acétate (p-menthène-1 yl-7) acétate d'éthylène (II), $C_{16}H_{26}O_4$: $É_{0,05}$ 128-129°C; n_D^{20} 1,4720; calculé %, C 68,05; H 9,28; trouvé %, C 68,01; H 9,25.

(p-menthène-1 yl-7) éthanediol-1.2 (III), $C_{12}H_{23}O_2$: $É_{0,1}$ 134-135°C; n_D^{20} 1,4950; calculé %, C 72,68; H 11,18; trouvé %, C 72,74; H 11,16.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) R. A. Gregg et F. R. Mayo, *Disc. Faraday Soc.*, 2, 1947, p. 328; V. D. Vorob'ev et G. I. Nikishin, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1, 1966, p. 138; D. Lefort, V. D. Vorob'ev, G. V. Somov et G. I. Nikishin, *Ibid.*, 1967, p. 648.

(2) B. Paskoff, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Bordeaux, 1968.

(3) B. Paskoff, M. Cazaux et B. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 624.

(4) H. Diery, S. Rittner et G. Schneider, *Tenside*, 1969, p. 316.

(5) A. D. Petrov, G. I. Nikishin et Y. N. Ogibin, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 131, 1960, p. 580.

(6) J. Moulines, *Thèse de Docteur d'État*, Bordeaux, 1967.

(7) Y. N. Ogibin et G. I. Nikishin, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1965, p. 378.

(8) J. Moulines et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3387.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33400 *Talence, Gironde.*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Anomérisation et isomérisation de la désoxy-2′ uridine par l'intermédiaire de dérivés résultant de la saturation de la double liaison 5.6 du cycle pyrimidique.* Note (*) de MM. **Hervé Quelo**, **Jean Cadet** et **Robert Téoule**, présentée par M. Louis Néel.

L'addition de brome M à une solution aqueuse M/2 de désoxy-2′ uridine suivie d'un chauffage du milieu réactionnel à 90°C pendant 30 mn permet de préparer les différents isomères furanniques et pyranniques de la désoxy-2′ uridine et de la bromo-5 désoxy-2′ uridine. On obtient ainsi :
— le désoxy-2′ α-D-ribofurannosyl-1 uracile;
— le désoxy-2′ β-D-ribopyrannosyl-1 uracile;
— le désoxy-2′ α-D-ribopyrannosyl-1 uracile;
— le désoxy-2′ α-D-ribofurannosyl-1 bromo-5 uracile;
— le désoxy-2′ β-D-ribopyrannosyl-1 bromo-5 uracile;
— le désoxy-2′ α-D-ribopyrannosyl-1 bromo-5 uracile.
Cette nouvelle réaction est générale pour les désoxy-2′ ribonucléosides pyrimidiques : elle a aussi été obtenue pour la fluoro-5 désoxy-2′ uridine, l'hydroxyméthyl-5 désoxy-2′ uridine, la thymidine. Le rendement de la transposition est voisin de 80 %.

L'addition de 130 µl de brome à une solution aqueuse de désoxy-2′ uridine (I) (456 mg dans 4 ml) conduit à la formation de désoxy-2′ bromo-5 hydroxy-6 dihydro-5.6 uridine (II). Cette bromohydrine se déshydrate

(I) R_1 = H
(III) R_1 = Br

(II) R_2 = H
(IV) R_2 = Br

Fig. 1

très facilement à température ordinaire en milieu acide en désoxy-2′ bromo-5 uridine (III) [(1), (2)]. Une deuxième molécule d'acide hypobromeux est susceptible de s'additionner à la double liaison 5.6 de la substance (III) pour donner la désoxy-2′ dibromo-5.5 dihydro-5.6 uridine (IV). Il en résulte un mélange des substances (II), (III), (IV) (*fig.* 1).

Le chauffage pendant 30 mn à 90°C de ce mélange réactionnel acide (HBr, N) provoque trois types de réactions :

a. ouverture suivie d'une recyclisation de la liaison semi-acétalique des nucléosides dont la double liaison 5.6 est saturée;

b. départ d'acide hypobromeux à partir des composés résultant de la réaction *a* et régénération de la liaison 5.6-éthylénique.

Il est vraisemblable que différentes réactions d'équilibre entrent en jeu dans ce processus qui conduit, finalement, aux dérivés suivants :

(I) désoxy-2′ uridine;
(V) désoxy-2′ α-D-ribofurannosyl-1 uracile;
(VI) désoxy-2′ β-D-ribopyrannosyl-1 uracile;
(VII) désoxy-2′ α-D-ribopyrannosyl-1 uracile;
(III) désoxy-2′ bromo-5 uridine;
(VIII) désoxy-2′ α-D-ribofurannosyl-1 bromo-5 uracile;
(IX) désoxy-2′ β-D-ribopyrannosyl-1 bromo-5 uracile;
(X) désoxy-2′ α-D-ribopyrannosyl-1 bromo-5 uracile;

TABLEAU

Caractéristiques spectrales et chromatographiques des isomères de la désoxy-2′ uridine et de la désoxy-2′ bromo-5 uridine

Produits	RMN (60 MHz) δ (10^{-6})-D_2O, TMS ext. H_6	$H_{1'}$	$H_{2'}$	Ultraviolet (H_2O) pH 7 max. (nm)	$(\alpha)_D^{22}$ (H_2O)	R_f chromatographique Sol. A (*)	Sol. B (**)
Désoxy-2′ α-D-ribopyrannosyl-1 uracile (VII)...............	7,95	5,75	2,25	257	—37,4	0,29	0,33
Désoxy-2′ β-D-ribopyrannosyl-1 uracile (VI)...............	7,65	5,80	2,05	262	+10,7	0,33	0,42
Désoxy-2′ α-D-ribofurannosyl-1 bromo-5 uracile (VIII)......	8,35	6,25	2,3	280	+ 6,2	0,37	0,61
Désoxy-2′ β-D-ribofurannosyl-1 bromo-5 uracile (III).......	8,20	6,20	2,3	278	+36,9	0,37	0,65
Désoxy-2′ α-D-ribopyrannosyl-1 bromo-5 uracile (X)........	8,10	–	2,3	275	—31,1	0,39	0,54
Désoxy-2′ β-D-ribopyrannosyl-1 bromo-5 uracile (IX).......	8,10	5,80	2	277	+ 8,0	0,46	0,63

(*) Solvant A : $CHCl_3$—CH_3OH—H_2O (4 : 2 : 1), phase inférieure additionnée de 5 % de CH_3OH.

(**) Solvant B : Acétate d'éthyle-isopropanol-eau (75 : 16 : 9).

Silice « Macherey Nagel » MN-SHR-UV-254.

c. hydrolyse de la liaison N-glycosidique avec libération de la base (uracile et bromo-5 uracile) et du fragment osidique (le désoxyribose est dégradé).

CARACTÉRISATION DES SUBSTANCES OBTENUES. — Pour tous ces nucléosides, le pic moléculaire $M^{+\cdot}$ a été obtenu par spectrométrie de masse sous impact électronique [(I), (V), (VI), (VII), $m/e = 228$; (III), (VIII), (IX), (X), $m/e = 306$ et 308].

L'hydrolyse acide de ces produits conduit respectivement à l'uracile et au bromo-5 uracile.

Les formes pyranniques des désoxyribosides [(VI), (VII), (IX), (X)] sont caractérisées par le métaperiodate de potassium. En spectrographie de masse, pour les formes furanniques [(I), (V), (III), (VIII)], on observe le départ spécifique du groupement CH_2OH exocyclique. Comme pour les dérivés de la thymidine (3), on note une élimination plus importante d'eau pour les formes pyranniques [(VI), (VII), (IX), (X)]. Le tracé des intensités des fragments en fonction des masses présente une similarité remarquable au sein d'une même famille, celui des isomères furanniques étant très différent de celui des isomères pyranniques [exemple : similitudes observées entre (I) et (V)].

L'identification de la forme α-furannique [(V) et (VIII)] s'effectue sans difficulté par différence puisqu'on connaît la forme β-furannique qui est

Fig. 2

celle des substances de départ [désoxy-2′ uridine (I) et bromo-5 désoxy-2′ uridine (III)]. Les formes α-furanniques [(V) et (VIII)] présentent un quadruplet caractéristique dû au proton anomère alors que le signal du même proton des formes β-furanniques [(I), (III)] apparaît comme un pseudo-triplet [(4), (5)].

Par analogie avec la thymidine [(6), (7)] en se basant sur l'étude RMN, on attribue aux formes lévogyres pyranniques ou furanniques la configuration α et aux dextrogyres la configuration β.

Discussion et mécanisme. — Un mécanisme susceptible d'expliquer l'anomérisation observée peut être envisagé à partir des différentes hypothèses publiées dans l'étude de l'hydrolyse acide des nucléosides [(8) à (11)] (*fig.* 2).

La nature des groupements situés en position 5 sur le cycle pyrimidique (F, CH_2OH, CH_3, Br, H) n'a pas une grande importance sur le déroulement de la réaction proposée puisque nous avons pu obtenir des résultats analogues à ceux qui ont été décrits ici avec la fluoro-5 désoxy-2′ uridine, l'hydroxyméthyl-5 désoxy-2′ uridine et la thymidine (7). Dans le cas de la désoxy-2′ cytidine, la saturation de la double liaison 5.6 du cycle

pyrimidique s'accompagne d'une hydrolyse du groupement aminé en 4 et les dérivés (I), (V), (VI), (VII), (III), (VIII), (IX) et (X) de la désoxy-2′ uridine sont obtenus.

La présence d'un groupement hydroxyle ou alkoxy (exemple : la bromo-5 méthoxy-6 thymidine) en position 6 semble par contre un facteur déterminant dans la réaction : ainsi, la dihydrothymine, dans les conditions opératoires précitées, conduit exclusivement à la rupture de la liaison N-glycosidique [12] alors que cette hydrolyse ne représente que 15 à 20 % par rapport aux réactions de transposition observées pour les autres composés [13].

(*) Séance du 18 septembre 1972.

(1) W. E. Cohn, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 28 P.
(2) S. Y. Wang, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 11.
(3) J. Ulrich, J. Cadet et R. Téoule, Communication à la Société chimique de France (Grenoble), décembre 1971.
(4) R. U. Lemieux, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 116.
(5) M. J. Robins et R. K. Robins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4934.
(6) G. Etzold, R. Hintsche et P. Langen, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 226.
(7) J. Cadet et R. Téoule (publication en cours).
(8) C. A. Dekker, *Ann. Rev. Biochem.*, 29, 1960, p. 453.
(9) E. Garrett, J. K. Seydel et A. J. Sharpen, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 2219.
(10) R. Shapiro et M. Danzig, *Biochem.*, 11, 1972, p. 23.
(11) B. Capon, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 407.
(12) Y. Kondo et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 704.
(13) Mmes Voituriez et Georges, Mlles Pouchot et Dufour ainsi que MM. Ulrich et Polverelli ont apporté leur collaboration à ce travail.

Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
B. P. n° 85,
38041 *Grenoble-Cedex,*
Isère.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes de force de molécules octaédriques calculées grâce à la méthode des pas logarithmiques (M. P. L.).* Note (*) de MM. **Edgar Wendling** et **Saâd Mahmoudi**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons appliqué la méthode des pas logarithmiques (M. P. L.) à 16 groupements XY_6 octaédriques pour calculer le jeu complet des constantes de force du champ de force de valence généralisé (C. F. V. G.), et nous nous intéressons plus spécialement ici aux constantes de force de valence des liaisons X—Y. Il ressort de cette étude que :

— les constantes f_r du C. F. V. G. sont significativement supérieures à celles similaires K des champs de force d'Urey-Bradley (C. F. U. B.);

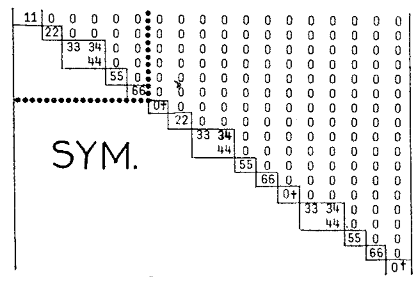
— pour tous les fluorures, l'ordre N est significativement supérieur à 1. Ce renforcement de liaison par rapport à une liaison σ d^2sp^3 covalente simple ne peut s'interpréter qu'en faisant intervenir à la fois l'effet néphélauxétique et la rétrodonation $d\pi$-$p\pi$ ou même $f\pi$-$p\pi$.

L'hypothèse de base de la M. P. L. [(1), (2), (3)] constituant certainement l'une des moins arbitraires de toutes celles préconisées jusqu'à présent [champs de force (C. F.) de valence simple (4), orbitalaire (4), d'Urey-Bradley [(5) à (8)] ou bien les quatre méthodes équivalentes [(9), (10)] de Torkington (11), Larnaudie (12), Weinstock-Goodman (13) et Müller (14)], nous avons appliqué (3) la M. P. L. à 16 groupements XY_6 octaédriques (11 fluorures neutres, 5 anions chlorés et bromé) pour calculer le jeu complet des constantes de force du C. F. V. G. (de valence généralisé).

Les éléments des matrices G*, F* et Σ* (notations habituelles [(1), (2)]) se disposent comme le montre la matrice I. Les trois 0^+ désignent des éléments nuls dus à l'existence de trois conditions de redondance liant les coordonnées internes d'angle.

Les éléments des matrices G, F et Σ se disposent comme ceux de la matrice 6×6 indiquée dans le coin supérieur gauche de la matrice I.

Matrice I



La matrice U est indiquée en II.

MATRICE II

$$\left|\begin{array}{cccccccccccccccccc}
A & A & A & A & A & A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-B & 2B & -B & -B & 2B & -B & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
C & 0 & 0 & -C & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -D & 0 & D & D & 0 & -D & -D & D & 0 & D & -D & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E & 0 & 0 & E & -E & 0 & 0 & -E & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D & -D & 0 & -D & D & 0 & 0 & D & D & 0 & -D & -D \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E & 0 & 0 & E & 0 & 0 & 0 & E & 0 & 0 & E & 0 \\
E & 0 & -E & E & 0 & -E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & C & 0 & 0 & -C & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -D & -D & 0 & D & D & -D & 0 & -D & D & 0 & D \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -E & 0 & 0 & -E & 0 & 0 & 0 & E & 0 & 0 & E & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D & 0 & D & -D & 0 & -D & -D & -D & 0 & D & D & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E & 0 & 0 & E & 0 & 0 & 0 & E & 0 & 0 & E \\
0 & C & 0 & 0 & -C & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -D & -D & 0 & D & D & 0 & 0 & -D & D & 0 & D & -D \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E & 0 & 0 & E & 0 & 0 & 0 & -E & 0 & 0 & -E \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D & -D & 0 & -D & D & -D & 0 & D & D & 0 & -D \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E & 0 & 0 & E & E & 0 & 0 & E & 0 & 0
\end{array}\right|$$

$(A = 1/\sqrt{6}, \quad B = 1/\sqrt{12}, \quad C = 1/\sqrt{2}, \quad D = 1/\sqrt{8}, \quad E = 1/2)$.

Nous discutons ailleurs et en détail les résultats calculés ([3]) et nous nous intéressons plus spécialement ici aux constantes de force de valence des liaisons X—Y.

En comparant les constantes f_r du C. F. V. G. à celles similaires K des C. F. U. B. (Urey-Bradley), on constate (*voir* quelques exemples dans le tableau que les secondes sont significativement inférieures aux premières et ce, même pour les C. F. U. B. les plus élaborés (5 constantes au lieu de 3 [([5]), ([6])], termes relatifs aux interactions « cation-cation » et « cation du motif-halogènes de l'anion » [([7]), ([8])]).

TABLEAU

Groupements	f_r (mdyn/Å)	Réf.	K (mdyn/Å)	Réf.
SF_6	4,964	([3])	4,031	([6])
WF_6	5,122	([3])	4,354	([6])
UF_6	3,769	([3])	2,966	([6])
$SnCl_6^{--}$	1,344	([3])	de 0,960 à 1,053	[([7]), ([8])]
$PtCl_6^{--}$	1,994	([3])	de 1,743 à 1,825	[([7]), ([8])]

A partir des f_r, nous avons calculé les ordres N des liaisons X—Y ([15]). Pour tous les fluorures, N est significativement supérieur à 1. Comme pour les molécules XY_4 tétraédriques, ce renforcement de liaison par rapport à une liaison σ d^2sp^3 covalente simple ne peut s'interpréter qu'en faisant intervenir à la fois l'effet néphélauxétique et la rétrodonation ([15]). Ainsi, à partir des constantes K des C. F. U. B., ce renforcement est partiellement, voire totalement masqué. Soient ξ les valeurs absolues des charges partielles dues à l'effet néphélauxétique et portées par les F des groupements XF_6 ([16]) : ξ augmente du haut en bas dans un groupe et de la droite vers la gauche dans une période. Cette augmentation va de pair avec la contraction croissante de liaison par rapport à une liaison σ covalente

simple. Mais cette contraction n'explique qu'en partie l'augmentation croissante de l'ordre par rapport à 1. Il intervient manifestement un second effet, la rétrodonation $d\pi$-$p\pi$ ou même $f\pi$-$p\pi$ comme il ressort par exemple des valeurs suivantes : SF_6 : $\xi = 0{,}55$ et $N = 1{,}03$; PtF_6 : $\xi = 0{,}47$ et $N = 1{,}24$. Si l'effet néphélauxétique intervenait seul, N (PtF_6) devrait être inférieur à N (SF_6).

Comparons à présent les ordres de SF_6 (1,03), SeF_6 (1,08) et TeF_6 (1,37) ([3]) respectivement à ceux de SiF_4 (1,39), GeF_4 (1,27) ([15]) et SnF_4 (1,5) ([17]). Pour les fluorures tétraédriques, la rétrodonation se fait des orbitales $p\pi$ pleines des coordinats respectivement aux orbitales $3d$, $4d$ et $5d$ totalement vides de la couche de valence des éléments centraux. Dans le cas de SF_6, SeF_6 et TeF_6, ces orbitales sont partiellement remplies. Il semble en résulter un recouvrement $d\pi$-$p\pi$ considérablement amoindri comme l'indiquent les ordres de liaison nettement plus bas pour les groupements octaédriques que pour les tétraédriques. Par ailleurs, il se pourrait qu'il intervienne également de la rétrodonation $p\pi \rightarrow f\pi$ en particulier pour les groupements comportant des orbitales $5f$ vides dans la couche de valence de leurs éléments centraux (exemple : TeF_6, $PtCl_6^{--}$, etc.) car il correspond à ces groupements des ordres particulièrement élevés.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

([1]) E. Wendling et S. Mahmoudi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 4248; *Rev. Chim. min.*, 6, 1970, p. 1007.
([2]) E. J. L. Wendling, S. Mahmoudi et H. J. Mac Cordick, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, p. 1747.
([3]) E. Wendling et S. Mahmoudi, *Optika i Spectroskopya*, 32, 1972, p. 492.
([4]) J. Gaunt, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 546.
([5]) J. Hiraishi, I. Nakagawa et T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 819.
([6]) S. N. Thakur et D. K. Rai, *J. Mol. Spectry*, 19, 1966, p. 341.
([7]) J. Hiraishi et T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 1483.
([8]) M. Debeau et H. Poulet, *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 1553.
([9]) A. Müller, S. J. Cyvin et J. Brunvoll, *J. Mol. Spectry*, 30, 1969, p. 157.
([10]) Godniev, Vinogradova et Alexandrovskaïa, *Optika i Spectroskopya*, 26, 1969, p. 576.
([11]) P. Torkington, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 357.
([12]) M. Larnaudie, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 365.
([13]) B. Weinstock et G. L. Goodman, *Adv. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 378.
([14]) A. Müller, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, 238, 1968, p. 116.
([15]) E. Wendling et S. Mahmoudi, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 5.
([16]) C. K. Jørgensen, *Internat. J. quantum Chem.*, 1, 1967, p. 191.
([17]) H. Siebert, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 274, 1953, p. 34.

Université de Metz,
Laboratoire
de Chimie minérale physique,
Faculté des Sciences,
Ile du Saulcy,
57000 *Metz,*
Moselle.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les moments dipolaires de quelques tributylstannates en relation avec la structure.* Note (*) de MM. **Marcel Asso** et **Józef Hurwic**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a mesuré les moments dipolaires de trois butylstannates de formule générale :
$(C_4H_9)_3SnO—R$ où $R = C_6H_3Cl_2$, $C_7H_5O_3$ et $C_{10}H_7$.

En prenant pour valeurs 2,8 et 0,4 D, respectivement pour les liaisons Sn—O et $Sn—(C_4H_9)_3$, on a trouvé un accord très satisfaisant entre les valeurs calculées et celles obtenues expérimentalement.

La chimie des composés organiques de l'étain tétravalent a pris au cours de ces dernières années, un essor considérable. En ce qui concerne plus précisément les organostannates $R_nSn(OR')_{4-n}$, de nombreux travaux ont porté sur l'influence de la nature et du nombre de substituants R et R' sur la polarité de la liaison Sn—O [(1)-(6)]. Parmi les techniques les plus utilisées, celles basées sur les mesures diélectriques se sont révélées particulièrement intéressantes et efficaces [(7), (8)]. Des mesures diélectriques très précises ont été effectuées sur les carboxylates de di- et tributylétain par Zemlanskii et coll. (9). Mais jusqu'à présent aucune étude n'a été faite sur les dérivés de tributylétain comportant dans leur groupement fonctionnel, un ou plusieurs cycles aromatiques. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux produits suivants :

$(C_4H_9)_3Sn$—O—(2,4-dichlorophényle) (I)

$(C_4H_9)_3Sn$—O—C(=O)—(2-hydroxyphényle) (II)

$(C_4H_9)_3Sn$—O—(1-naphtyle) (III)

Les trois composés organostanniques sont de la marque « Fluka pract ». Leur masse moléculaire a été vérifiée par osmométrie au moyen d'un osmomètre à tension de vapeur « Knauer ». Pour la mesure des constantes diélectriques, nous avons utilisé un dipolmètre « W. T. W. » du type DM 01 disposant d'une cellule « DLF 1 » thermostatée. Les indices de réfraction pour la raie D du sodium ont été déterminés à l'aide d'un réfractomètre

TABLEAU

Composés	Moments dipolaires (debyes) Expérience	Théorie
Di-chloro-2.4 phénolate de tri-But. étain (Masse mol. : 452,04)	4,14 (*a*) 4,13 (*b*) 4,16 (*c*)	4,14
Salicylate de tri-But. étain (Masse mol. : 427,16)	3,48 (*a*) 3,49 (*b*)	3,43
Naphténate de tri-But. étain (Masse mol. : 433,20)	2,75 (*a*)	2,73

(*a*) dans le benzène; (*b*) dans l'hexane; (*c*) dans CCl_4.

à prismes interchangeables « O. P. L. ». Nous avons choisi comme liquides étalons ou comme solvants, le benzène, l'hexane, le *n*-heptane et le tétrachlorure de carbone, produits « Merck uvasol », séchés au préalable sur tamis moléculaires de porosité 4 Å. L'étalonnage a été effectué selon une technique décrite dans une note précédente (10). Les moments dipolaires ont été déterminés à partir des mesures expérimentales, d'après la méthode de Guggenheim (11) et de Smith (12) avec une précision d'environ 0,02 D.

Les valeurs obtenues, pour la température de $(25,00 \pm 0,05)^{\circ}C$, ainsi que les résultats des calculs théoriques, sont consignés dans le tableau ci-joint. Les moments dipolaires théoriques ont été obtenus par calcul vectoriel en prenant pour moments des liaisons (en debyes) :

$Sn—(C_4H_9)_3$	0,4	[(7)-(9)]
Sn—O	2,8	[(7)-(9)]
C—O	0,8	[(9)-(13)]
C=O	2,4	(13)
Φ—O	0,8	(14)
Φ—Cl	1,6	(14)

et pour angles des liaisons interatomiques :

$$\widehat{\Phi OSn} = \widehat{\Phi OH} = 105^{\circ} \quad [(7), (9)],$$

$$\widehat{OCO} = 125^{\circ} \quad (13).$$

On a négligé l'influence des électrons π du cycle sur la répartition électronique des atomes voisins.

Pour les dérivés (I) et (III), l'accord entre moments dipolaires expérimental et théorique, est satisfaisant si l'on considère la direction de la liaison Sn—O dans le plan du cycle aromatique. Une étude de conformation structurale montre que cette hypothèse semble tout à fait plausible. Pour le dérivé (II), par contre, il faut considérer un angle d'environ 50° entre Sn—O et le plan du cycle.

En conclusion, nous avons trouvé, en nous référant aux valeurs données dans la littérature, des moments dipolaires très proches de ceux obtenus par des mesures de constantes diélectriques. De plus, il apparaît que la liaison Sn—O, contribue fortement au moment dipolaire de chaque molécule considérée.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) R. H. PRINCE, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 1783.
(2) I. R. BEATTIE et T. GILSON, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2585.
(3) M. J. JANSSEN, J. G. A. LUIJTEN et G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82, 1963, p. 90.
(4) R. S. TOBIAS et M. YASUDA, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1820.
(5) R. S. TOBIAS, H. N. FARRER, M. B. HUGHES et B. A. NEVETT, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 2052.
(6) J. P. FREEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1967, p. 5954.
(7) J. LORBETH et H. NÖTH, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 969.
(8) F. P. MULLINS, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 1677.
(9) N. N. ZEMLANSKII, I. P. GOLDCHTEÏN, E. N. GURYANOVA, E. M. PANOV, N. A. SLOVOKHOTOVA et K. A. KOTCHECHKOV, *Dokl. Akad. Nauk.*, 156, 1964, p. 131.
(10) J. BARBE, J.-P. GALY et J. HURWIC, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2102.
(11) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714.
(12) J. W. SMITH, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 394.
(13) B. KRISHNA et R. K. UPADLYAY, *J. Chem. Soc.*, 1970, p. 3144.
(14) C. P. SMYTH, *Dielectric Behavior and Structure*, Mc Graw Hill Book Company, 1955.

Laboratoire de Chimie des Diélectriques,
Université de Provence,
Centre de Saint-Charles,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille - Cedex* 3,
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE DES COMPOSÉS DE COORDINATION. — *Constitution et stabilité en solution aqueuse des complexes zinciques du pyridyl-2.6 diméthanol.* Note (*) de MM. **Johanne Pinart** et **Jacques Faucherre**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude polarographique de ces complexes montre l'existence d'une série de chélates de formule générale $[Zn(AH_2)_a(AH)_b(A)_c]^{(2-b-2c)+}$ où a, b et c sont égaux à 0, 1, 2 ou 3 suivant les conditions de pH et de concentration en complexant. Les constantes de formation de chacun de ces chélates ont été déterminées.

La réduction à l'électrode à goutte de mercure des complexes zinciques du pyridyl-2.6 diméthanol (AH_2) est réversible et s'effectue en une seule étape biélectronique. L'étude de la variation du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ en fonction du pH, de la concentration de l'agent chélatant et de celle de l'ion métallique permet donc de déterminer la constitution des complexes formés à l'aide des relations de Souchay-Faucherre [1].

Les mesures sont effectuées à 20°C et la force ionique des solutions polarographiées est maintenue constante ($\mu = 0{,}5$) à l'aide de $NaNO_3$.

1. Variation de $E_{1/2}$ en fonction de la concentration en pyridyl-2.6 diméthanol. — Les pentes des courbes $E_{1/2} = f(\log|AH_2|)$ obtenues à différents pH (*fig.* 1) permettent de calculer le nombre de particules complexantes p/m intervenant par atome de zinc dans l'édifice complexe :

Tableau I

pH	$\|AH_2\|$ (M/l)	p/m
7,10	$1.10^{-3} < AH_2 < 6{,}3.10^{-3}$	1
	$6{,}3.10^{-3} < AH_2 < 1{,}6.10^{-1}$	3
8,90	$2.10^{-3} < AH_2 < 2{,}5.10^{-2}$	2
	$2{,}5.10^{-2} < AH_2 < 1{,}6.10^{-1}$	3
10,40	$4.10^{-3} < AH_2 < 5.10^{-2}$	2
	$5.10^{-2} < AH_2 < 1{,}6.10^{-1}$	3
11,45	$1.10^{-3} < AH_2 < 1{,}6.10^{-2}$	0
	$1{,}6.10^{-2} < AH_2 < 5.10^{-2}$	2
	$5.10^{-2} < AH_2 < 1{,}6.10^{-1}$	3

2. Variation de $E_{1/2}$ en fonction du pH. — Les pentes des courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$ obtenues pour $|Zn^{2+}|$ constante ($9{,}375.10^{-5}$ M) et pour quatre valeurs différentes de $|AH_2|$ maintenue constante (*fig.* 2) permettent

de calculer le nombre de protons q/m mis en jeu, par atome de zinc, lors de la réduction polarographique :

TABLEAU II

$\|AH_2\|$ (M/l)	pH	q/m
$2,02.10^{-3}$	pH < 7	0
	7 < pH < 7,6	1
5.10^{-3}	9,4 < pH < 10,7	2
	pH > 10,7	4
2.10^{-2}	pH < 7,5	0
	7,5 < pH < 10,1	1
	10,1 < pH < 11,0	2
	11,0 < pH < 12,2	3
$6,075.10^{-2}$	pH < 7,9	0
	7,9 < pH < 9,6	1
	9,6 < pH < 10,6	2
	10,6 < pH < 11,6	3

3. VARIATION DE $E_{1/2}$ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN Zn^{2+}. — Pour $|Zn^{2+}|$ variable, la teneur en complexant AH_2 restant constante ($1,6.10^{-1}$ M/l) ainsi que le pH (9,85 et 11,45), $E_{1/2}$ ne varie pas, attestant que les complexes formés dans ces conditions ne sont pas condensés en atome métallique ($m = 1$).

4. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. CONSTITUTION DES COMPLEXES EN SOLUTION. — Les constantes d'acidité du pyridyl-2.6 diméthanol étant [2] : $pK_1 = 4,39$; $pK_2 = 13,5$ et $pK_3 = 14,6$ pour $\mu = 0,5$, il est à prévoir que, dans la zone de pH étudiée (6,2 à 12,2), la forme stable sera AH_2. On peut donc déterminer la constitution des différents complexes à partir des équations de réduction :

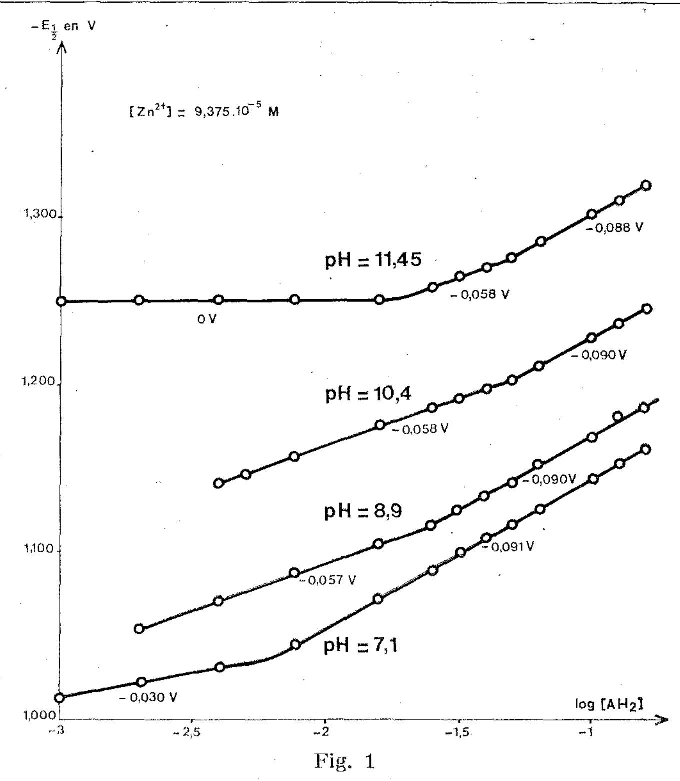
a. Complexe 1 : 1 : $|Zn(AH)|^+$;

b. Complexes 1 : 2 : $|Zn(AH_2)(AH)|^+$, $|Zn(AH)_2|^0$ et $|Zn(AH)(A)|^-$;

c. Complexes 1 : 3 : $|Zn(AH_2)_3|^{2+}$, $|Zn(AH_2)_2(AH)|^+$, $|Zn(AH_2)(AH)_2|^0$ et $|Zn(AH)_3|^-$.

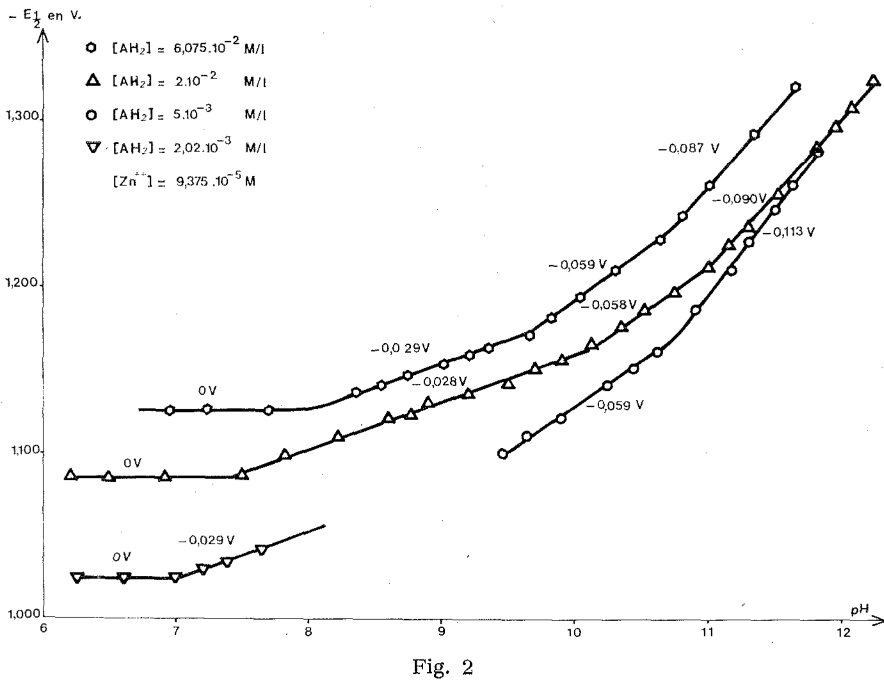
Contrairement aux complexes cuivriques [2] pour lesquels le rapport métal : complexant est au maximum de 1 : 2, les complexes zinciques peuvent atteindre un rapport de 1 : 3, ce qui tendrait à prouver que le pyridyl-2.6 diméthanol se comporte comme une molécule complexante bidentate en présence d'ions dont le champ de coordinat est nul.

5. DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE FORMATION DES COMPLEXES. — A partir des valeurs expérimentales des figures 1 et 2, nous avons utilisé la méthode de Lingane [3] pour déterminer les constantes de formation.



$-E_{\frac{1}{2}}$ en V
$[Zn^{2+}] = 9,375.10^{-5}$ M
pH = 11,45
pH = 10,4
pH = 8,9
pH = 7,1
0 V
− 0,058 V
− 0,088 V
− 0,090 V
− 0,057 V
− 0,091 V
− 0,030 V
log $[AH_2]$
1,300
1,200
1,100
1,000
−3
−2,5
−2
−1,5
−1

Fig. 1



$-E_{\frac{1}{2}}$ en V.
$[AH_2] = 6,075.10^{-2}$ M/l
$[AH_2] = 2.10^{-2}$ M/l
$[AH_2] = 5.10^{-3}$ M/l
$[AH_2] = 2,02.10^{-3}$ M/l
$[Zn^{++}] = 9,375.10^{-5}$ M
0 V
− 0,0 29 V
− 0,028 V
− 0,059 V
− 0,058 V
− 0,087 V
− 0,090 V
− 0,113 V
− 0,029 V
pH
1,300
1,200
1,100
1,000
6
7
8
9
10
11
12

Fig. 2

Les valeurs trouvées sont :

$\lvert Zn(AH) \rvert^{+}$	$\log \beta_1 = 9,63$;	$\lvert Zn(AH_2)_3 \rvert^{2+}$	$\log \beta_3 = 7,72$;
$\lvert Zn(AH_2)(AH) \rvert^{+}$	$\log \beta_2 = 11,77$;	$\lvert Zn(AH_2)_2(AH) \rvert^{+}$	$\log \beta'_3 = 13,26$;
$\lvert Zn(AH)_2 \rvert^{0}$	$\log \beta'_2 = 15,74$;	$\lvert Zn(AH_2)_2(AH)_2 \rvert^{0}$	$\log \beta''_3 = 16,94$;
$\lvert Zn(AH)(A) \rvert^{-}$	$\log \beta''_2 = 18,84$;	$\lvert Zn(AH)_3 \rvert^{-}$	$\log \beta'''_3 = 19,61$.

La méthode de Deford et Hume ([4]) appliquée à la détermination des constantes des complexes successifs $\lvert Zn(AH) \rvert^{+}$, $\lvert Zn(AH)_2 \rvert^{0}$ et $\lvert Zn(AH)_3 \rvert^{-}$ donne des résultats en bon accord avec les précédents.

Par ailleurs la pente de — 0,113 V, trouvée sur la figure 2, nous a permis accessoirement de déterminer la constante de formation de l'ion zincate $\lvert Zn(OH)_4 \rvert^{-}$. Nous avons trouvé : $\log \beta = 18,02$.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

([1]) P. Souchay et J. Faucherre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 529.

([2]) J. Pinart, C. Petitfaux et J. Faucherre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).

([3]) J. Lingane, *Chem. Rev.*, 29, 1941, p. 1.

([4]) D. D. Deford et D. N. Hume, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5321.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université Paris VII,
2, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Pyrolyse de l'acétylène sous l'action d'un laser à gaz carbonique.* Note (*) de M. **Jean Tardieu de Maleissye**, Mmes **Françoise Lempereur** et **Colette Marsal**, présentée par M. Paul Laffitte.

Des mélanges d'acétylène, d'azote et d'hexafluorure de soufre ont été irradiés par un faisceau laser. La variation de la pression partielle de SF_6 modulait la puissance absorbée et le taux de pyrolyse de l'acétylène.

La cinétique de décomposition semble très profondément perturbée par cette technique.

La méthode définie dans un précédent travail [1] a été appliquée à l'étude de la pyrolyse de l'acétylène. Nous avons donc soumis au rayonnement d'un laser un mélange gazeux composé d'acétylène, d'hexafluorure de soufre et d'azote.

Les cellules cylindriques soumises au faisceau contenaient 52 ml de gaz sous 1 atm. La longueur entre les deux lames en chlorure de sodium était de 6,2 cm; cette distance correspondant au parcours intérieur du faisceau. Le mélange gazeux comprenait : 10 %d'acétylène, des pourcentages variables en SF_6, compris entre 0,5 et 0,05 % et le complément en azote.

La mesure des puissances transmises par le faisceau émergeant de la cellule se faisait au moyen d'un wattmètre calorimétrique avec une précision de 1 % environ.

Les échantillons ont alors été soumis à l'irradiation pendant des temps compris entre 0,4 et 6 s et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

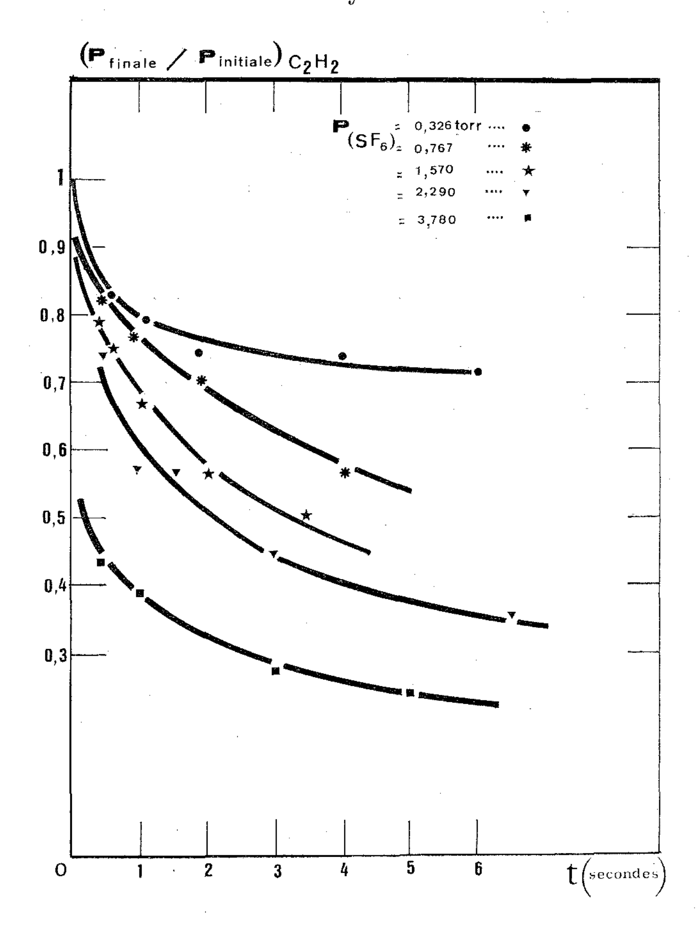
Une analyse par spectrographie infrarouge et chromatographie avant et après irradiation n'a montré aucune différence significative de concentration en SF_6, quelle que soit sa pression partielle.

En l'absence de SF_6, il n'a été décelé aucune transformation du mélange soumis au faisceau. La présence de SF_6 conduit sous irradiation, à un dépôt faible mais notable de carbone qui tapisse les parois et les fenêtres de la cellule.

Ce dépôt croît avec le temps et la pression partielle de SF_6, en même temps que disparaît l'acétylène initial (cf. *fig.*).

Nous avons effectué quelques mélanges à 40 % d'acétylène, 0,3 % de SF_6 et le reste en azote, que nous avons soumis au rayonnement. Il se produit alors une réaction assez violente, car la décomposition de l'acétylène est exothermique. Simultanément, les parois et les fenêtres de la cellule se recouvrent d'une épaisse couche de carbone extrêmement pulvérulente et imprégnée d'aromatiques, qui arrête complètement le passage du faisceau.

Lorsque les concentrations en SF_6 sont voisines de 0,5 %, l'énergie absorbée par le milieu au bout de quelques secondes peut faire éclater les fenêtres en chlorure de sodium. Ce phénomène se produit indifféremment en présence ou en l'absence d'acétylène.



L'ordre de la réaction que nous avons déterminé à l'aide d'une régression linéaire est égal à 3 pour une corrélation de 0,98. Cet ordre est plus élevé que celui observé dans la pyrolyse classique de l'acétylène [2].

Nous avons pu déterminer avec une corrélation de 0,999, l'énergie d'activation du processus de pyrolyse ainsi que son facteur de fréquence.

La constante de vitesse peut se mettre sous la forme suivante :

$$k_v = 8,14.10^5 \exp\left(-\frac{26\,750}{RT}\right),$$

où l'on exprime l'énergie d'activation en Joules et le facteur de fréquence en $l^2.mole^{-2}.s^{-1}$.

Cette technique de pyrolyse qui aboutit globalement aux mêmes produits de décomposition que la méthode classique, perturbe profondément la cinétique du processus de pyrolyse. Cette observation est en accord avec un travail récent de Yampolski et coll. (3) sur la décomposition de C_2H_2 au moyen d'un laser à verre dopé au néodyme. Dans cette étude, les auteurs observent en effet une modification complète des résultats qui ne peuvent plus être rapprochés d'une cinétique classique.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) J. Tardieu de Maleissye, 275, série C, 1972, p. 989.

(2) J. C. Legrand et J. Tardieu de Maleissye, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1926.

(3) Y. P. Yampolskii, Y. V. Maximov, N. P. Novikov et K. P. Labrovskii, *Khim. vys. Energ.*, 4, n° 3, 1970, p. 283-284.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie générale,
Tour 55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cédex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de l'oxygène sur le potentiel de repos de l'électrode de magnésium au contact de solutions aqueuses alcalines.* Note (*) de M. **Georges Gabriel Perrault**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie l'influence de la pression partielle d'oxygène libre dans l'atmopshère dans le cas de l'électrode de magnésium au contact de solutions aqueuses alcalines concentrées. Avec de fortes pressions partielles d'oxygène, on obtient une modification de la surface de l'électrode aboutissant à deux comportements différents de celle-ci avant et après traitement à l'oxygène.

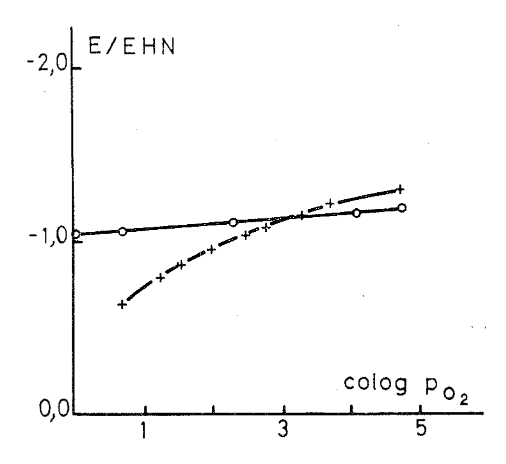
La mesure du potentiel de repos ou d'équilibre d'une électrode de magnésium au contact de solutions aqueuses concentrées d'électrolytes fournit des résultats dont la dispersion ne permet pas de dégager les facteurs déterminants.

Nous avons entrepris de faire une étude systématique en se fixant comme paramètres ceux liés à la nature du milieu non métallique, l'électrode étant constituée par du métal pur. Des observations effectuées précédemment au cours d'expériences réalisées en milieu alcalin et en présence d'atmosphères de composition non contrôlée, et en particulier en présence d'air, laissent apparaître une corrosion importante au point de contact triple : métal, atmosphère, solution, avec formation abondante d'hydroxyde, alors qu'au sein de la solution, la corrosion reste faible. Cela nous a conduit à admettre l'hypothèse que l'oxygène pourrait être une des causes importantes de l'instabilité et de la non-reproductibilité de certains résultats d'expériences.

En utilisant un oxymètre-oxystat « Hermann-Moritz », nous avons pu réaliser des expériences en atmosphère contrôlée avec des pressions partielles d'oxygène dans l'argon variant entre 1 et 10^{-5} atm. Les mesures de potentiel ont été effectuées soit avec un électromètre « Keithley » modèle 602, soit avec un multimesureur « Lemouzy ». Nous avons opéré avec des solutions aqueuses de potasse ayant un pH compris entre 12 et 14 et saturées en oxyde de magnésium MgO. Dans ces conditions, on a pu obtenir des résultats reproductibles en fonction de la teneur en oxygène de l'atmosphère en contact avec la solution, et du gaz utilisé en barbottage à travers la solution.

Notons tout d'abord le fait qu'en absence d'oxygène, la corrosion du métal est pratiquement nulle et celui-ci reste parfaitement brillant au contact de la solution. Nous observons, dans ces conditions, deux types de variations pour le potentiel d'électrode suivant que celle-ci a été ou non traitée à l'oxygène. La figure montre les résultats obtenus avec des solutions dont le pH est égal à 12,75.

Si nous opérons avec un fil de magnésium pur traité chimiquement par l'acide acétique, rincée et séchée, ce qui donne un métal dont la surface est très régulière et polie, son potentiel au contact des solutions de potasse montre, pour des pressions partielles d'oxygène variant de 0,21 (air) à 10^{-5}, des variations comprises entre — 0,6 et — 1,3 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène, ces résultats étant totalement reproductibles. Si on effectue sur une même électrode des cycles de variations de la pression partielle d'oxygène entre les deux valeurs extrêmes, on obtient la même valeur du potentiel à chaque cycle, aussi bien en procédant par



o Électrode traitée à l'oxygène; + Électrode non traitée à l'oxygène.
E (p_{O_2}).Mg/KOH.MgO sat. pH 12,75.

valeurs de la pression partielle croissantes que décroissantes, sauf pour la valeur $p_{O_2} = 0{,}21$ (air) pour laquelle on observe une dispersion de $\pm$ 50 mV sur le potentiel. Dans ce cas, l'utilisation de l'air, dans lequel on ne peut contrôler la présence en qualité et quantité des composés autre qu'oxygène et azote, au lieu de mélanges de gaz purs, oxygène et argon, pourrait être à l'origine de cette dispersion. Il faut, de plus, ne pas négliger l'hypothèse que la présence d'azote, au lieu d'argon, puisse être à l'origine de ces différences. L'obtention de la stabilisation du potentiel pour chaque valeur de la pression partielle de l'oxygène demande en général au minimum plusieurs heures.

Si la pression partielle de l'oxygène devient supérieure à sa valeur dans l'air, on observe initialement des potentiels pouvant transitoirement être supérieurs à — 0,5 V, mais non reproductibles et instables, évoluant vers des valeurs inférieures à — 1,0 V, très rapidement d'abord, puis beaucoup plus lentement. L'obtention de la stabilisation de la valeur de ce potentiel nécessite un traitement en présence d'oxygène pendant une durée pouvant atteindre 2 à 3 jours, en particulier avec l'oxygène pur, avec lequel on

obtient une valeur de — 1,03 V/EHN. Une fois obtenue la stabilisation de ce potentiel, des cycles de variations de la pression partielle d'oxygène entre 1 et 10^{-5} atm produisent des variations linéaires de E reproductibles entre — 1,03 et — 1,19 V/EHN. Si l'électrode ainsi traitée est rincée et séchée puis transférée dans une nouvelle fraction de la même solution, les mêmes variations du potentiel sont observées. Nous sommes donc conduit à conclure à la formation d'une couche oxydée extrêmement stable à la surface du métal, non en équilibre avec la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère au contact de la solution, et absolument transparente ainsi que le prouve l'observation au microscope optique. Pour observer à nouveau les valeurs des potentiels avant traitement par l'oxygène, il est nécessaire d'effectuer soit un traitement chimique acide, soit un traitement anodique du métal. Il faut remarquer que cette couche oxydée ne semble pouvoir se former que sur le métal poli. En effet, des essais effectués sur des électrodes ayant été précédemment oxydées anodiquement montrent que le potentiel de l'électrode prend, même après traitement de plusieurs jours à l'oxygène pur, les valeurs correspondant à l'électrode non traitée. En présence de fortes teneurs en oxygène, la passivation n'intervient pas et on observe au contraire une corrosion importante avec formation d'hydroxyde et un potentiel mal défini.

Il faut noter que la variation du potentiel de l'électrode traitée par l'oxygène est environ de 30 mV par unité de cologarithme de la pression partielle d'oxygène, ce qui correspondrait à une réaction à deux électrons par molécule d'oxygène. Pour l'électrode non traitée à l'oxygène, les variations ne sont pas linéaires en fonction de ce cologarithme et leur grande amplitude aussi bien que leur allure générale laissent penser à l'établissement d'un potentiel mixte. Cela nous impose donc, pour l'étude du comportement du métal lui-même, de travailler sous des pressions partielles d'oxygène les plus faibles possibles. La forme de la courbe autorise à considérer que pour $p_{O_2} = 10^{-5}$, la valeur du potentiel de l'électrode, — 1,31 V/EHN à pH 12,75 dans le cas présenté sur la figure, est très voisin de la valeur sans oxygène libre présent, et que cette valeur peut être adoptée comme valeur exacte en absence d'oxygène.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

SPECTROCHIMIE. — *Étude comparée du mécanisme de quelques réactions photochimiques de la diazoanthrone et du bianthronyle.* Note (*) de

MM. **Paul Bourlet**, **Pascal Devolder** et **Pierre Goudmand**, présentée par M. Paul Laffitte.

La photolyse par éclairs d'une solution de diazoanthrone dans le cyclohexane permet l'observation des bandes d'absorption transitoire du radical anthronyle. Une émission lumineuse bleue intense obtenue lors d'une étude complémentaire de l'irradiation de solutions de diazoanthrone soigneusement débarrassées de leur oxygène est comparée à celle observée par photolyse du bianthronyle sous les mêmes conditions. Une interprétation possible est avancée pour expliquer la nature complexe de ces émissions; celles-ci seraient la superposition des fluorescences du bianthranol et du cyclohexyl-9-anthranol.

Introduction. — La photodécomposition de la diazoanthrone (I) a déjà fait l'objet de travaux analytiques sur les produits finaux formés lors de cette réaction ([1]). Nous nous intéressons à ses aspects spectrochimiques. Lors d'un premier travail ([2]), nous avons obtenu et étudié le spectre de RPE du carbène anthronylidène (II). Cette molécule peut arracher un proton au solvant pour donner le radical anthronyle (III).

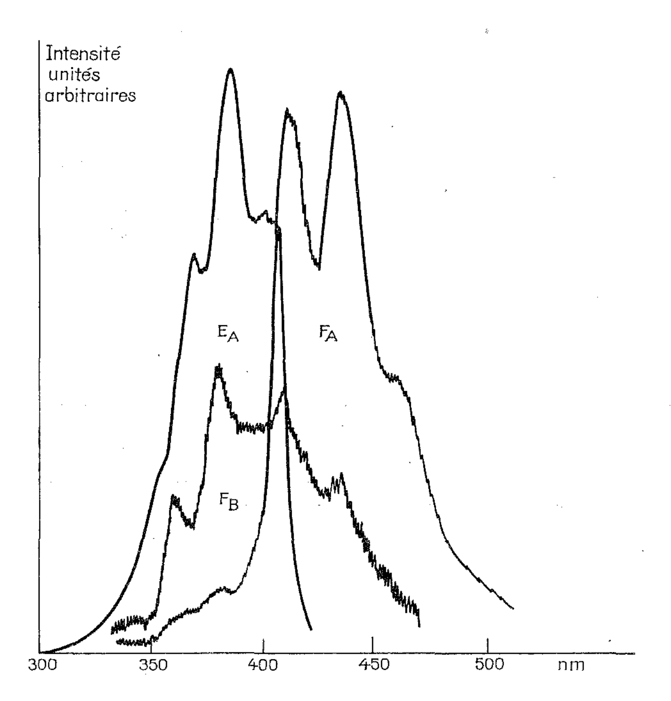
O
N_2
hν
RH
H
(I) (II) (III)

Dans la première partie de ce travail, nous étudions la diazoanthrone en photolyse par éclairs; dans la seconde partie, nous rendons compte d'une fluorescence induite photochimiquement dans les solutions fortement désaérées de diazoanthrone. Des observations analogues sont faites avec le bianthronyle (IV) et il nous paraît utile de les présenter simultanément.

Dispositifs expérimentaux. — L'appareil de photolyse par éclairs a été construit au laboratoire ([3]). Les dispositifs d'étude des spectres de fluorescence et d'excitation sont réalisés à partir de monochromateurs « Coderg M. S. V. » et « Bausch et Lomb 3694 UB ». La source lumineuse est une lampe au xénon « Osram XBO 150 ».

Le solvant utilisé est du cyclohexane « Merck » pour la spectroscopie.

Résultats et interprétation. — 1° *Absorptions transitoires.* — La photolyse par éclairs de solutions, dégazées ou non, de diazoanthrone dans le cyclohexane permet la mise en évidence de deux bandes d'absorption transitoire : la première, intense, située à 352 nm, la seconde à 420 nm d'intensité plus faible. La disparition de ces bandes suit une loi exponentielle et leur durée de vie s'accroît avec la qualité du dégazage de la



E_A : spectre d'excitation (non corrigé); $\lambda_{observation}$: 450 nm.
F_A : spectre de fluorescence; $\lambda_{excitation}$: 250 nm.
F_B : spectre de fluorescence; $\lambda_{excitation}$: 290 nm.

solution : de l'ordre de 100 μs pour une solution aérée, elle tend vers 300 μs pour une solution fortement dégazée.

Les observations de E. J. Land ([4]) permettent de penser que l'obtention de ces absorptions en solutions désoxygénées ou non a comme origine une espèce radicalaire.

Nous les attribuons au radical anthronyle (III) pour les raisons suivantes : d'une part, les calculs de M. J. S. Dewar et H. C. Longuet-Higgins [([5]), ([6])] montrent que les radicaux hydrocarbonés « d'alternance impaire » sont caractérisés par deux bandes d'absorption, celle de plus grande longueur d'onde ayant un coefficient d'extinction faible, l'autre un coefficient élevé; d'autre part, les travaux expérimentaux de Land ([4]) conduisent à des

résultats analogues dans le cas des radicaux suivants : $C_6H_5\dot{C}H_2$, $C_6H_5\dot{N}H$ et $C_6H_5O^{\cdot}$.

Dans les mêmes conditions, une solution de bianthronyle conduit à l'observation des mêmes bandes d'absorption transitoire, ce qui confirme notre attribution.

2° *Luminescences induites par irradiation.* — La photolyse de la diazo-anthrone aérée ne donne lieu à aucun phénomène lumineux. Au contraire, la photodécomposition d'une solution soigneusement débarrassée de son oxygène conduit à l'émission d'une luminescence bleue intense. L'analyse spectroscopique de cette dernière nous montre qu'elle est la superposition de deux émissions distinctes appelées ici A et B (*cf. fig.*).

La nature de ces émissions est fonction de la longueur d'onde de la lumière photolytique de la manière consignée dans le tableau suivant :

Lumière photolytique	Radiation excitatrice (nm)	Émission obtenue
	Diazoanthrone	
$\lambda > 300$ nm	250	B + A très faible
	270	A + B très faible
	290	A + B très faible
	350	B
	Bianthronyle	
$\lambda > 300$ nm	250	B
	270	B faible
Sans filtre	250	B
	270	(A + B) faibles
	290	A + B très faible
	350	B

Le spectre d'excitation (*cf. fig.*) obtenu en observant au maximum d'émission B présente un « effet de miroir » par rapport à cette émission. Cette constatation jointe à l'invariance de la forme du spectre d'émission B en fonction de la longueur d'onde d'excitation conduit à penser qu'il s'agit d'une fluorescence. Dans le cas de la luminescence A, notre dispositif expérimental ne nous permet pas d'observer le spectre d'excitation correspondant.

Lors de la photodécomposition de solutions de bianthronyle, les résultats précédents ne diffèrent que par le fait que la luminescence A n'apparaît pas du tout lorsque la lumière photolytique a une longueur d'onde supérieure à 300 nm (*cf.* tableau).

Dans l'état actuel de notre travail, il semble que la fluorescence B serait due au bianthranol (V). Cet émetteur apparaît comme d'autant plus probable que, au-dessus de 300 nm, la seule excitation possible du

bianthronyle est une excitation $n\,\pi^*$, celle-ci serait alors à l'origine de la réaction d'isomérisation conduisant au bianthranol responsable de la fluorescence.

(IV) $\xrightarrow{h\nu}$ (V)

Dans ces conditions, le spectre A pourrait être la fluorescence du cyclohexyl-9-anthranol obtenu par réaction du radical anthronyle sur le solvant.

Dans le cas du bianthronyle, en accord avec nos résultats expérimentaux, il est en effet nécessaire d'utiliser une lumière photolytique de longueur d'onde inférieure à 300 nm pour créer cette molécule de cyclohexyl-9-anthranol.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) (*a*) G. Cauquis et G. Reverdy, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1493; (*b*) J. C. Fleming et H. Shechter, *J. Org. Chem.*, 34 (12), 1969, p. 1962; (*c*) J. W. Pavlik, *Thèse*, Washington D. C., 20006, 1970.

(2) P. Devolder, P. Bourlet, C. Dupret et O. Dessaux, *Chem. Phys. Lett.*, 14 (1), 1972, p. 57.

(3) J. P. Marteel, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1970.

(4) E. J. Land, *Progress in reaction kinetics*, 3, 1965, p. 369.

(5) M. J. S. Dewar et H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc.*, 67, 1954, p. 795.

(6) H. C. Longuet-Higgins et J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc.*, 68, 1955, p. 591.

Laboratoire de Physicochimie
des États excités et des radicaux libres,
Université
des Sciences et Techniques
de Lille,
Centre de Spectrochimie,
B. P. nº 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq,*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction électronique de la structure des carbures de vanadium.* Note (*) de M. **Nobuzo Terao**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Deux types de carbures de vanadium sont élaborés par couche mince : la phase cubique VC_{1-x} et la phase hexagonale V_2C et leurs structures sont examinées par diffraction électronique. L'existence d'une surstructure dans V_2C est confirmée.

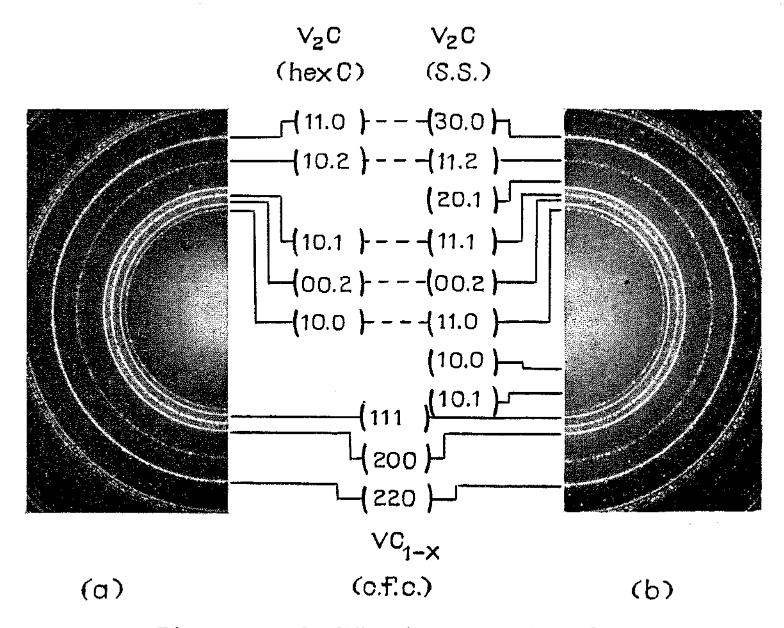
Deux formes de carbures de vanadium sont bien établies par diffraction des rayons X : V_2C (phase β) et VC_{1-x} (phase δ) [1]. Le carbure V_2C présente un arrangement hexagonal compact des atomes de vanadium et les atomes de carbone y occupent les sites interstitiels de façon statistique (structure de type L'_3). Si toutefois, une distribution régulière des atomes de carbone est tout à fait concevable pour ce type de structure [2], néanmoins la présence d'ordre n'a pas encore été bien confirmée jusqu'à ce jour. La structure cristalline du VC_{1-x} appartient au système cubique de type NaCl mais elle contient un très grand nombre des lacunes d'atomes de carbone. Certains chercheurs ont trouvé les phases V_8C_7 et V_6C_5 dont les structures se distinguent de celle de la phase cubique VC_{1-x} par des surstructures liées à un arrangement ordonné des lacunes de carbone [[3], [4]]. On signale de plus l'existence d'une phase intermédiaire, correspondant à la composition V_4C_{3-x} et que l'on désigne par la dénomination ζ [5].

Nous avons examiné la structure des carbures de vanadium par diffraction électronique en transmission. Les couches minces de carbures sont préparées par une méthode de carburation qui consiste à chauffer une double couche évaporée (carbone + métal), dans le vide [6].

a. Phase VC_{1-x}. — La double couche de carbone et de vanadium est déposée sur une plaquette circulaire de platine ou de tantale. Cette plaquette a 3 mm de diamètre et environ 0,04 mm d'épaisseur. Elle est percée de petits trous de 0,05 à 0,1 mm de diamètre et joue le rôle de porte-échantillon pour le traitement thermique et l'observation en diffraction électronique. Par chauffage à haute température dans un vide de 10^{-5} Torr, le carbone diffuse dans le vanadium et donne la phase cubique VC_{1-x}. La température de traitement est comprise entre 400 et 2 000°C et la durée est de 2 à 30 s.

Le paramètre de la maille cubique varie entre 4,16 et 4,17 Å; cette variation est due à une légère différence de composition entre les échantillons. La valeur maximum est de $4{,}16_9$ Å. Cette valeur s'accorde bien avec celle qui est rapportée dans la littérature pour $VC_{0,89}$, 0,89 étant la teneur maximale de carbone dans cette phase [1].

b. Phase V_2C. — La préparation de cette phase par couche mince est assez difficile. Le chauffage de la couche double (carbone + vanadium) dans l'air à pression réduite ($10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr) dans un domaine de température compris entre 1100 et 1300 °C pendant un temps assez court (5 à 30 s) provoque un changement structural de la phase VC_{1-x} sans trop endommager l'échantillon. La couche de (C + V) est déposée dans ce cas sur une plaquette de platine afin d'éviter l'oxydation du porte-échantillon. Nous



Diagrammes de diffraction électronique de :

(*a*) $VC_{1-x} + V_2C$ sans surstructure (hex. c.); (*b*) $VC_{1-x} + V_2C$ avec surstructure (s. s.).

avons déjà adopté cette méthode pour les carbures de niobium et de tantale ([6]). Un contrôle simultané et rigoureux de la température, de la durée de chauffage et de la pression dans l'appareil à vide est indispensable en vue d'obtenir le carbure de composition inférieure à VC_{1-x}. Aux températures inférieures à 900°C, la couche mince de vanadium s'oxyde en V_2O_3. La couche évaporée de (C + V) est plus fragile et par ce fait elle se détruit très facilement par un chauffage prolongé à haute température. En réalité, nous n'avons jamais réussi à préparer seulement la phase V_2C. Par examen de plusieurs échantillons contenant les deux phases, VC_{1-x} et V_2C, nous avons constaté qu'il existe deux types de carbure V_2C.

La phase V_2C dans la figure (*a*) présente uniquement des réflexions correspondant à la structure de type L'_3 ($a = 2{,}89_7$ Å et $c = 4{,}56_4$ Å). Dans la figure (*b*), par contre, plusieurs réflexions faibles de surstructure sont bien distinctes et sont similaires à celles que nous avons déjà observées

dans Nb_2C, Nb_2N et Ta_2N ([6]). Les paramètres $a = 2{,}91_0$ Å et $c = 4{,}59_7$ Å de la maille hexagonale compacte prennent maintenant des autres valeurs dues à la présence de cette surstructure et deviennent $a_s = \sqrt{3}\,a = 5{,}04_0$ Å et $c_s = c = 4{,}59_7$ Å.

TABLEAU

Résultat des mesures sur la phase hexagonale V_2C *dans la figure* (*b*)
($a = 2{,}91_0$ Å et $c = 4{,}59_7$ Å; $a_s = \sqrt{3}\,a = 5{,}04_0$ Å et $c_s = c = 4{,}59_7$ Å)

Intensité	d_{obs} (Å)	Indice (surstructure)	d_{calc} (Å)	Indice (hex. comp.)
tf..........	4,369	*i* (*) $(10\bar{1}0)$	4,365	–
f............	3,160	*s* $(10\bar{1}1)$	3,166	–
M..........	2,520	P $(11\bar{2}0)$	2,519	$(10\bar{1}0)$
f (**)........	2,302	P (0002)	2,299	(0002)
F..........	2,209	P $(11\bar{2}1)$	2,210	$(10\bar{1}1)$
f............	1,971	*s* $(20\bar{2}1)$	1,972	–
F..........	1,700	P $(11\bar{2}2)$	1,698	$(10\bar{1}2)$
tf..........	1,643	*i* $(21\bar{3}0)$	1,650	–
f............	1,552	*s* $(21\bar{3}1)$	1,553	–
F..........	1,457	P $(30\bar{3}0)$	1,455	$(11\bar{2}0)$
f............	1,385	*s* $(30\bar{3}1)$	1,387	$(11\bar{2}1)$
m..........	1,309	P $(11\bar{2}3)$	1,309	$(10\bar{1}3)$
M..........	1,258	P $(22\bar{4}0)$	1,260	$(20\bar{2}0)$
M..........	1,228	P $(30\bar{3}2)$	1,229	$(11\bar{2}2)$
M..........	1,217	P $(22\bar{4}1)$	1,215	$(20\bar{2}1)$
tf..........	1,202	*i* $(31\bar{4}0)$	1,211	–

(*) Les réflexions peuvent être classées en trois groupes : réflexions principales (P), réflexions de surstructure (*s*) et réflexions interdites (*i*).

(**) Cette intensité exceptionnellement faible est due à l'orientation préférentielle de la phase V_2C dans le film d'échantillon.

Les valeurs *a* et *c* de la phase V_2C varient largement de $a = 2{,}89$ Å et $c = 4{,}54$ Å à $a = 2{,}91$ Å et $c = 4{,}60$ Å, ce qui correspond à différentes teneurs en carbone. Le paramètre de la phase cubique VC_{1-x} coexistant avec la phase hexagonale est beaucoup plus petit que celui observé par chauffage dans le vide de 10^{-5} Torr et varie de $a = 4{,}12$ à 4,15 Å. Cela indique une teneur plus faible en carbone. Par exemple, le paramètre de la maille cubique dans la figure (*a*) est $a = 4{,}12_6$ Å et $a = 4{,}15_4$ Å dans la figure (*b*). Le tableau résume, à titre d'exemple, des mesures faites sur la phase V_2C dans la figure (*b*). La distribution d'intensité des réflexions montre qu'il existe une orientation préférentielle dans cette couche; l'axe *c* a tendance à s'orienter perpendiculairement au plan du film.

Nous avons souvent obtenu les deux types de carbure V_2C décrits ci-dessus dans des conditions expérimentales presque identiques. La formation de la surstructure dans V_2C ne dépend pas de la teneur de carbone que l'on peut estimer par les paramètres de la maille, mais elle apparaît comme état transitoire au cours de la transformation $VC_{1-x} \rightarrow V_2C$. La disparition de la surstructure peut se produire par chauffage à des températures plus basses dans un vide de 10^{-5} Torr. Dans ce cas, la teneur en carbone de l'échantillon se maintient si la température est relativement basse (500 ∼ 600°C) et les paramètres de VC_{1-x} et de V_2C restent inchangés.

Bien que jusqu'à présent on n'ait pas observé, même par diffraction neutronique, la présence d'ordre dans la structure du carbure V_2C ([7]), notre observation démontre que cela est vraisemblablement dû au fait que la surstructure n'est pas stable et tend à disparaître par traitement thermique. La difficulté essentielle est en fait la préparation de cette forme instable. Au cours de cette étude, nous n'avons pas pu observer d'autres structures ordonnées telles que V_8C_7, V_6C_5 ou la phase ζ. Cependant, les diagrammes de diffraction de la phase V_2C présentent des taches dispersées de réflexion qui correspondent à la distance réticulaire de 2,34 et 2,13 Å. Il est probable qu'elles sont dues aussi à quelques autres types d'ordre structural.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

([1]) W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, 1, 1958, p. 963 et 2, 1967, p. 1393.

([2]) K. Yvon, H. Nowotny et R. Kieffer, *Mh. Chem.*, 98, 1967, p. 34.

([3]) C. H. de Novion, R. Lorenzelli et P. Costa, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 775.

([4]) J. D. Venables, D. Kahn et R. G. Lye, *Phil. Mag.*, 18, 1968, p. 177.

([5]) K. Yvon et E. Parthé, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 149 et 153.

([6]) N. Terao, *Japanese J. Appl. Phys.*, 3, 1964, p. 104; 4, 1965, p. 353; 9, 1970, p. 1263 et 10, 1971, p. 248.

([7]) A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Yarnell, R. G. Wenzel et E. K. Storms, *Acta Cryst.*, 19, 1965, p. 6.

Laboratoire de Métallurgie physique,
Faculté des Sciences appliquées,
Université Catholique de Louvain,
1348 *Louvain-la-Neuve, Belgique,*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Conditions d'observation d'un joint de grains par microscopie électronique en double diffraction.* Note (*) de MM. **Christian Ranson** et **Jacques Lévy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans certaines conditions précises d'orientation d'une lame mince bicristalline il est possible de faire apparaître sur un diagramme de diffraction en microscopie électronique des taches supplémentaires dues à des faisceaux doublement diffractés. Les images en champ noir obtenues par sélection de ces faisceaux montrent la seule zone bicristalline.

La double diffraction mise en évidence il y a plusieurs années [1] a été étudiée par microscopie électronique en mettant à profit les méthodes de champ noir. Des images de macles ont ainsi été observées dans de minces

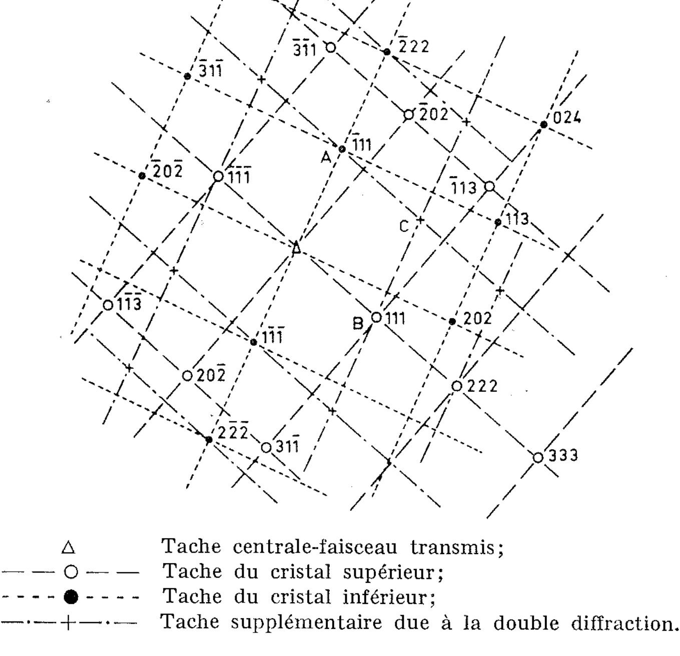


Fig. 1. — Diagramme de diffraction de la zone bicristalline.

films d'or [2]. Nous avons pu déterminer les conditions nécessaires à l'observation en double diffraction de zones bicristallines; les lames minces correspondantes ont été découpées dans des bicristaux orientés de manière à ce que le plan de la lame fasse un angle faible avec le plan du joint de grains [3].

Dans la zone bicristalline le faisceau traverse successivement un premier cristal ou cristal supérieur, le joint de grains un second cristal ou cristal inférieur. La double diffraction peut apparaître si un faisceau diffracté par le cristal supérieur subit une seconde diffraction à la traversée du cristal inférieur. La direction du faisceau doublement diffracté se détermine

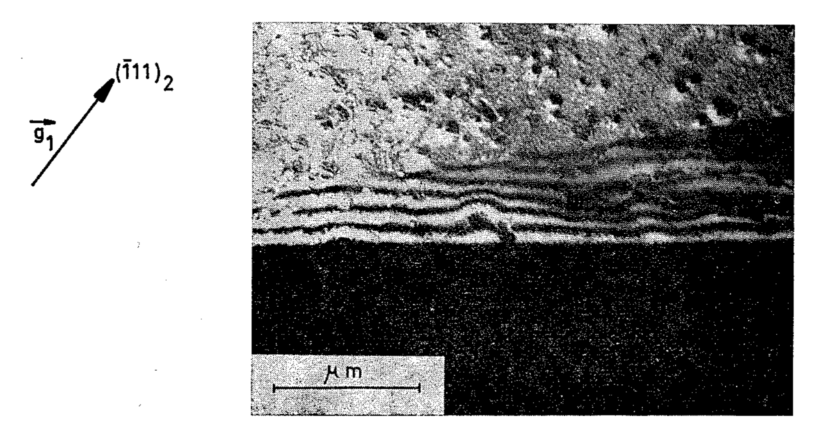


Fig. 2. — Micrographie en champ noir obtenue avec le faisceau A.

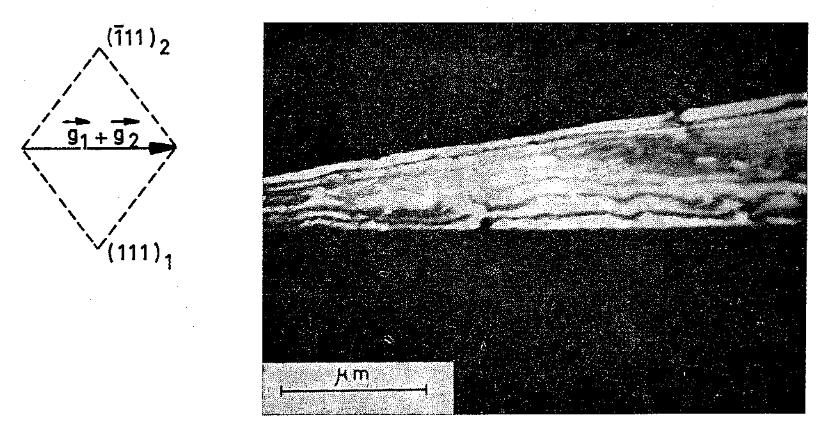


Fig. 3. — Micrographie en champ noir obtenue avec le faisceau C.

par addition des vecteurs des réseaux réciproques correspondant aux deux diffractions composantes [2].

Soit $\mathbf{g}_1$ le vecteur du réseau réciproque qui, dans le cristal supérieur, caractérise la diffraction associant au faisceau incident de vecteur d'onde $\mathbf{k}_0$ le premier faisceau diffracté $\mathbf{k}_1$: ces trois vecteurs sont liés par la relation $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}_1$. Le faisceau de vecteur d'onde $\mathbf{k}_1$ peut être diffracté une seconde fois dans le cristal inférieur; le vecteur d'onde $\mathbf{k}_2$ de ce nouveau faisceau sera alors relié aux vecteurs $\mathbf{k}_0$, $\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{g}_1$ par les relations $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{g}_2 = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2$.

Une condition nécessaire pour l'observation d'un faisceau doublement diffracté est donc que l'extrémité du vecteur $\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2$ soit sur la sphère de diffraction. Cette condition n'est cependant pas suffisante : il faut en effet que l'extrémité du vecteur $\mathbf{g}_1$ soit sur cette même sphère, c'est-à-dire que le cristal supérieur soit en position de Bragg exacte pour cette réflexion. On notera que le vecteur différence $(\mathbf{g}_1 + \mathbf{g}_2) - \mathbf{g}_1 = \mathbf{g}_2$ aura son extrémité au voisinage de la sphère de diffraction (sur cette sphère dans le cas particulier où $\mathbf{g}_1$ est perpendiculaire à $\mathbf{g}_2$) c'est-à-dire que le cristal inférieur sera proche de la position de Bragg pour la réflexion $\mathbf{g}_2$.

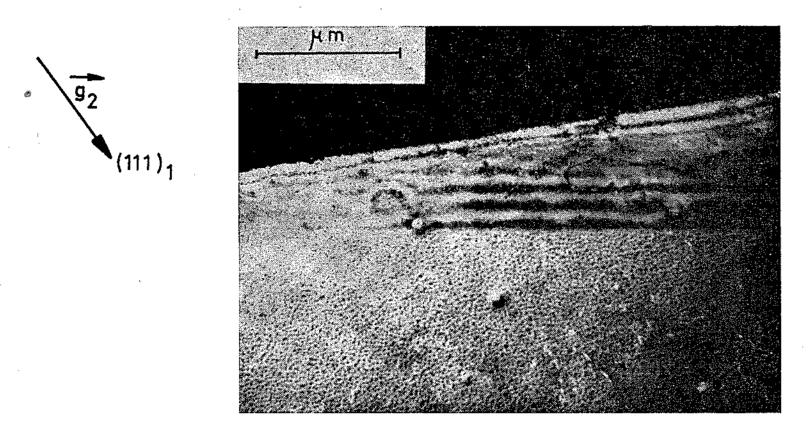


Fig. 4. — Micrographie en champ noir obtenue avec le faisceau B.

Pour observer au microscope électronique l'image en double diffraction d'une région bicristalline, les conditions définies ci-dessus conduisent au mode opératoire suivant. L'échantillon est incliné de manière à placer l'un des cristaux adjacents au joint de grains en position de Bragg exacte : soit $\mathbf{g}_1$ le vecteur diffractant. On effectue ensuite une rotation de la lame mince autour du vecteur $\mathbf{g}_1$ de manière à placer le second cristal au voisinage d'une position de Bragg de vecteur diffractant $\mathbf{g}_2$: apparaissent alors sur un diagramme de diffraction d'une zone bicristalline un ensemble de taches supplémentaires des faisceaux doublement diffractés de vecteurs d'onde $\mathbf{k}_p$ tels que

$$\mathbf{k}_p - \mathbf{k}_0 = m\,\mathbf{g}_1 + n\,\mathbf{g}_2 \qquad (m \text{ et } n \text{ entiers positifs ou négatifs, non nuls}).$$

Ce mode opératoire a été utilisé pour l'observation d'une lame mince prélevée dans un bicristal orienté d'aluminium-cuivre brut de trempe. Le joint de grains était un joint symétrique de flexion autour de l'axe [001] commun et d'angle 60°. La figure 1 représente le diagramme de diffraction obtenu dans la zone bicristalline. Le faisceau électronique est voisin des axes $[1\bar{2}1]$ du cristal 1 qui est en position de Bragg pour la réflexion

$\mathbf{g}_1 = (111)_1$ et $[\bar{1}\bar{2}1]$ du cristal 2 proche de la position de Bragg pour la réflexion $\mathbf{g}_2 = (\bar{1}11)_2$. (Dans le bicristal précédemment défini les axes $[1\bar{2}1]_1$ et $[\bar{1}\bar{2}1]_2$ font un angle de 5°12′). Aux deux réseaux de taches des cristaux 1 et 2 s'ajoutent sept taches provenant des faisceaux doublement diffractés dont les vecteurs d'onde $\mathbf{k}_p = \mathbf{k}_0 + m\ (111)_1 + n\ (\bar{1}11)_2$ correspondent aux couples (mn) égales à (1, 1) (1, 2) (1, — 1) (— 1, 1) (— 1, — 1) (— 1, — 2) et (2, 1). Les micrographies 2 et 4 ont été prises en champ noir par inclinaison du faisceau incident en utilisant respectivement les réflexions $(\bar{1}11)$ du cristal 2 et (111) du cristal 1. La micrographie 3 a été obtenue par la même technique de champ noir avec le faisceau doublement diffracté $(111)_1 + (\bar{1}11)_2$: il n'apparait sur cette micrographie que la région où le faisceau électronique traverse les deux cristaux.

Une étude de la distance d'extinction et du contraste des images de joint de grains obtenues avec les faisceaux doublement diffractés est en cours.

(*) Séance du 9 octobre 1972.

(1) H. R. Thirsk et E. J. Whitmore, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 565.
(2) D. W. Pashley et M. J. Stowell, *Phil. Mag.*, 8, 1963, p. 1605.
(3) J. Lévy et C. Goux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 697.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42100 *Saint-Étienne,*
Loire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Variation du comportement au frittage des poudres de nickel ex carbonyle par de faibles additions de soufre.* Note (*) de MM. **Roger Dessieux**, **Jean-Paul Thévenin** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude dilatométrique du frittage d'agglomérés de poudre de nickel ex carbonyle comportant des additions limitées de soufre a permis de mettre en évidence un effet accélérateur de cet élément sur l'amplitude du retrait en fonction de la température. Parallèlement l'examen micrographique a montré qu'il se produisait un grossissement continu du grain en fonction de la teneur en soufre, lié à l'apparition d'une phase liquide transitoire.

L'observation de certaines anomalies sur les courbes dilatométriques de retrait anisotherme d'agglomérés de nickel préparés par réduction d'oxalate nous a conduit à supposer que ces phénomènes pouvaient être liés à la présence de très faibles quantités de soufre. Le but de cette étude est donc de préciser l'influence d'une addition systématique de cet élément sur le frittage de la poudre de nickel ex carbonyle.

La poudre utilisée, de granulométrie comprise entre 4 et 7 μ, a d'abord été soigneusement mélangée par voie mécanique à du soufre très finement broyé; de petits barreaux ($10 \times 5 \times 5$ mm) ont ensuite été mis en forme sous une pression de 5 t/cm^2 en matrice flottante. Les essais ont été effectués sous hydrogène pur.

En premier lieu, nous avons réalisé des cycles dilatométriques dont la température maximale était de 1000°C, (vitesses de chauffe et de refroidissement $\simeq$ 300°C/h). Les courbes obtenues [(2) à (5)] à partir d'agglomérés contenant respectivement 0,2, 0,4, 0,6 et 1 % pds de soufre sont représentées sur la figure 1 et peuvent être comparées à celle enregistrée à partir du nickel de référence utilisé (courbe 1). On constate que l'aggloméré de nickel présente un retrait qui se poursuit de façon monotone depuis la température du seuil apparent de frittage (310°C); cependant on notera que le frittage est loin d'être achevé à la température maximale atteinte. Par contre, pour les agglomérés contenant du soufre, le retrait est plus important (*fig.* 1, B) tandis que la température de début de frittage s'élève quelque peu. Par ailleurs il se produit un certain ralentissement du retrait à une température d'environ 700°C qui est indépendante de la teneur en soufre. Pour tenter d'expliquer ce phénomène, un traitement thermique de 15 mn à 920°C a été effectué sur un couple constitué par du soufre placé au sein d'une pastille de nickel préfritté; l'examen de la zone diffusion révèle l'existence d'une porosité de deuxième espèce : ce fait traduit le

développement d'un effet Kirkendall-Smigelskas entraînant un ralentissement transitoire du retrait. A température légèrement supérieure (720°C), la densification redevient importante.

D'autre part, la mesure du retrait global acquis à 1000°C montre que la présence de soufre augmente considérablement l'aptitude au frittage,

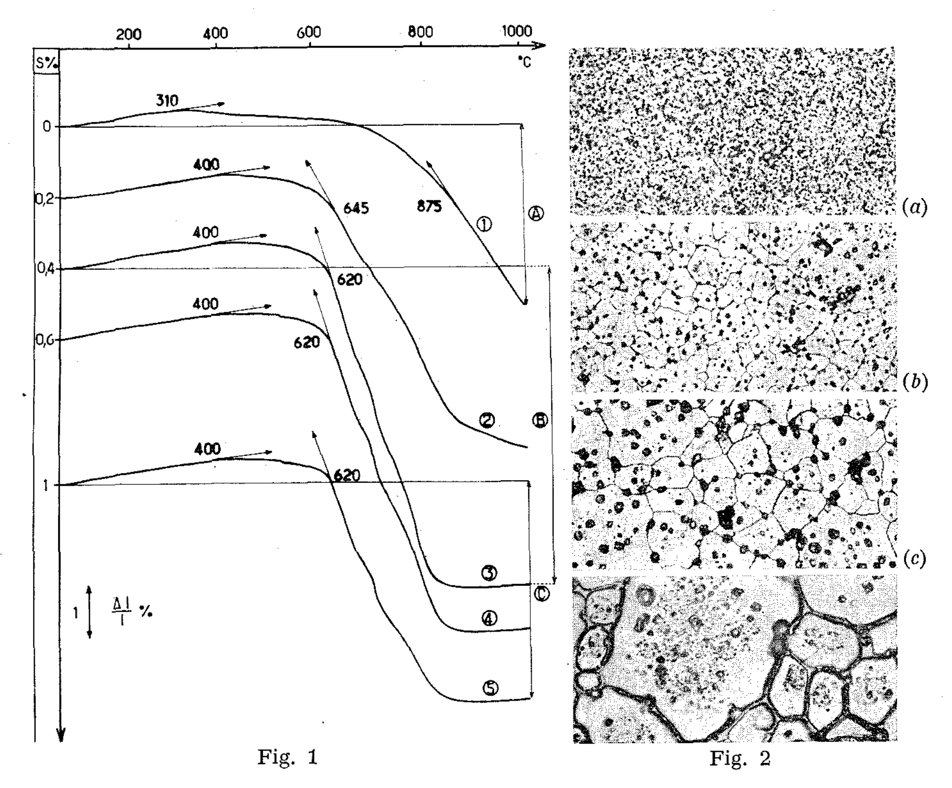


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbes dilatométriques obtenues pour différents mélanges Ni + S. [En ordonnées sont respectivement portés, d'une part les retraits, d'autre part (de façon schématique) les teneurs en soufre.]

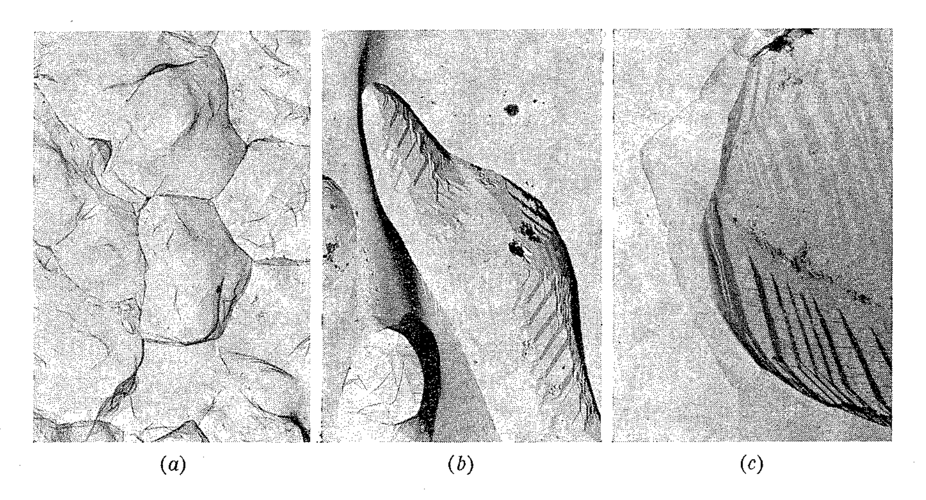
Fig. 2. — Structures obtenues après un cycle dilatométrique complet :

(*a*) Nickel pur (×200); (*c*) Ni + 0,6 % S (×200);
(*b*) Ni + 0,4 % S (×200); (*d*) Ni + 1 % S (×200).
(réduction 1/2 à la reproduction)

puisque le retrait maximal est pratiquement acquis dès que la température de 850°C est atteinte. Enfin l'analyse des courbes de la figure 1 révèle que le retrait après chauffage croît d'abord en fonction de la quantité de soufre introduite, passe par un maximum pour la teneur de 0,4 % (B) puis décroît lorsque le pourcentage en soufre tend vers la valeur de 1 % pds (C).

Les examens micrographiques effectués sur les échantillons frittés jusqu'à 1000°C montrent principalement qu'il y a augmentation progressive de

la dimension moyenne des cristaux en fonction du pourcentage de soufre (*fig.* 2), ce qui pour autant n'empêche pas qu'un retrait important se produise. Dans le cas de l'aggloméré de nickel pur, la grosseur des grains observés (∼ 7 μ) correspond sensiblement à l'ordre de grandeur de la taille des particules de la poudre de départ. D'autre part, la présence de soufre entraîne la formation de nombreux pores d'assez grande taille (∼ 10 μ), localisés le plus généralement aux contours des grains. Le grossissement du grain tend à s'exagérer (Ø ∼ 250 μ) lorsque la teneur en soufre est maximale. On notera que l'augmentation de la taille du grain est régulière



(*a*) (*b*) (*c*)

Fig. 3. — Microfractographies de différents échantillons après un cycle dilatométrique complet :
(*a*) Nickel pur (×3 500); (*b*) Ni + 0,4 % S (×4 000); (*c*) Ni + 1 % S (×3 500).

jusqu'à 1 % de soufre alors que le maximum de retrait est atteint pour 0,4 % de soufre. De plus, pour une concentration de 1 % en soufre, un liseré se forme aux joints de grain, tandis que les régions limitrophes sont sensiblement densifiées. Cette morphologie, déjà observée par certains auteurs [(1), (2)], suggère que le frittage doit s'effectuer au moins transitoirement par une phase liquide; ce fait a ensuite été directement confirmé par une étude de l'évolution structurale à l'aide d'une platine chauffante.

L'examen radiocristallographique effectué après broyage de l'échantillon montre, en plus des anneaux de diffraction du nickel, de nouvelles raies qui semblent pouvoir être associées à la présence de la phase Ni_3S_2 de structure encore controversée.

Les échantillons obtenus au terme des traitements anisothermes précédents ont été cassés par choc après immersion dans l'azote liquide. L'examen des répliques au carbone obtenues à partir des surfaces de fracture montre que dans tous les cas, la rupture est du type intergranulaire (*fig.* 3). Pour

le nickel pur les surfaces de rupture apparaissent lisses. Par contre, pour les échantillons comportant des additions de soufre, la surface interne des pores est envahie de gradins et de striations. Des modifications similaires du profil d'équilibre de surface ont déjà été signalées [(3), (4), (5)]; elles ont été attribuées à la couche de soufre (ou d'oxygène) adsorbé qui abaisse sélectivement l'énergie superficielle de certains plans cristallins.

De plus, dans le cas des échantillons les plus chargés en soufre (0,6 et 1 %) on peut observer le long des joints de grains l'empreinte laissée par le composé (Ni_3S_2) formé pendant le traitement thermique de frittage.

En conclusion, le rôle accélérateur d'une addition de soufre, en faible quantité, lors du frittage de la poudre de nickel, ainsi que le grossissement du grain alors observé peut être expliqué par une dissolution du nickel dans une phase liquide qui se forme à température supérieure au point de fusion du soufre, suivie d'une reprécipitation sur certains germes. Toutefois l'augmentation du retrait total après frittage n'est pas régulière en fonction du pourcentage de soufre contenu dans la poudre, bien que la taille du grain évolue continuement. Il semble en fait que la diminution du retrait global observée au-delà d'une teneur de 0,4 % de soufre puisse être associée à la formation du composé Ni_3S_2 provoquant un gonflement qui compense quelque peu le retrait normalement associé au frittage. D'autre part le ralentissement intermédiaire du retrait observé vers 700°C est lié au développement d'un effet Kirkendall.

Enfin ces phénomènes ne sont observés de façon notable que sous atmosphère d'hydrogène; ce fait suggère qu'il est d'abord nécessaire d'éliminer les couches superficielles oxydées des granules de nickel avant que le soufre puisse exercer son action bénéfique sur la densification.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) G. H. S. Price, C. J. Smithells et S. V. Williams, *J. Inst. Met.*, 62, 1938, p. 239.
(2) W. D. Kingery, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 3.
(3) G. Henry, J. Plateau et C. Crussard, *Rev. Nickel*, 1, 1960, p. 1-6.
(4) J. Oudar, *Met. Cor. Ind.*, 1960, p. 423.
(5) J. Moreau et J. Bénard, *J. Chem. Phys.*, 1956, p. 53.

Laboratoire de Structure des Matériaux métalliques, Université Paris Sud,
Bât. 210,
91405 *Centre d'Orsay, Essonne.*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Frottement intérieur dû au carbone dans des alliages* Fe-Ga *de structure cubique centrée.* Note (*) de MM. **Pierre Astie**, **Jean-Pierre Peyrade** et **Jean Garigue**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude d'interactions entre atomes d'insertion et de substitution dans une solution solide cubique centrée a été abordée par frottement intérieur dans des alliages Fe-Ga-C. Le pic de Snoek du carbone a été tracé pour des concentrations atomiques de Ga de 0,23, 0,78, 1,85 et 6,25 % : des interactions notables Ga-C apparaissent à partir d'une concentration atomique de 1,85 %.

Nous avons entrepris l'étude systématique par frottement intérieur des interactions substitutionnels-interstitiels dans les alliages ternaires Fe-X-C de structure cubique centrée.

Les travaux déjà effectués sur la décomposition des pics complexes l'ont été principalement sur les alliages Fe-Mn-N [(1), (2), (3)]; ils ont montré notamment les difficultés qui peuvent résulter du manque de définition des conditions expérimentales. Nos efforts ont alors porté préalablement sur les points suivants dont l'importance n'a pas toujours été reconnue :

— Diminution de l'erreur expérimentale dans la détermination du frottement intérieur en fonction de la température par minimisation du gradient thermique le long de l'éprouvette. Dans nos expériences, celui-ci est dans tous les cas inférieur à 0,1°/cm (7);

— Élaboration d'alliages Fe-X-C de haute pureté.

Dans le cas des alliages Fe-X-C, les résultats les plus complets concernent l'aluminium [(4), (5), (6)]. Il nous a paru intéressant d'effectuer des mesures sur des alliages ternaires où l'aluminium est remplacé par des éléments voisins de la classification périodique : silicium, zinc, gallium, germanium.

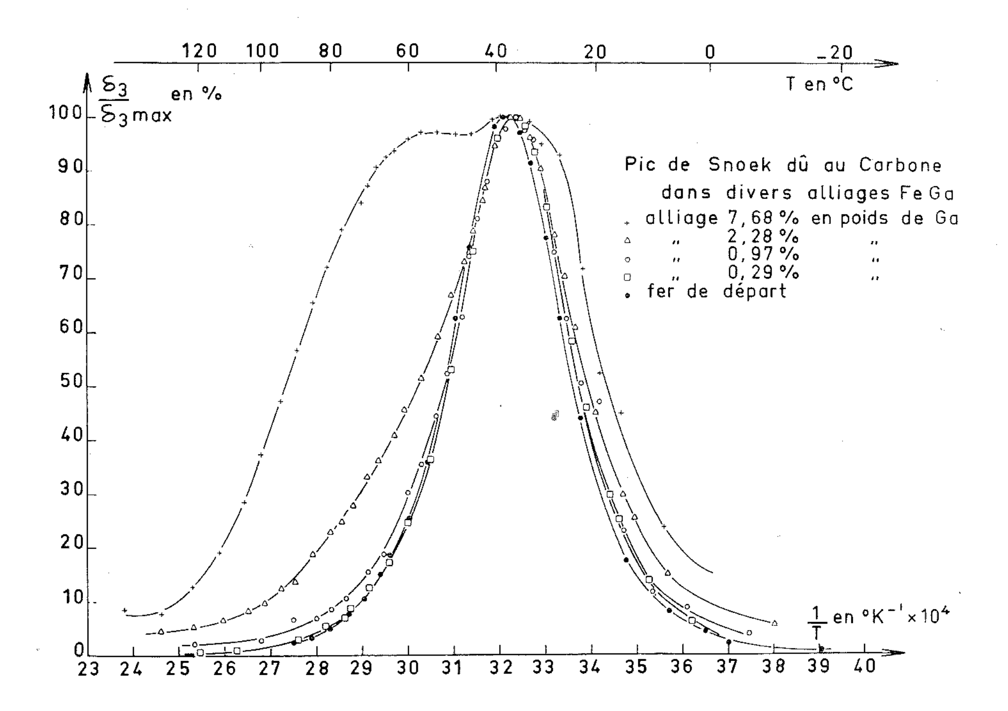
Les résultats que nous présentons ici concernent des alliages Fe-Ga-C.

Les alliages Fe-Ga ont été fabriqués au C. E. C. M. de Vitry au chalumeau à plasma (8) à partir des matériaux suivants : gallium 4 N d'origine « Johnson-Matthey », fer en éponge purifié chimiquement au Laboratoire de l'École des Mines de Saint-Étienne (9). Ce fer possède une concentration de moins de 1.10^{-6} pour tous les éléments dosés (sauf pour le silicium où elle est inférieure à 100.10^{-6}); après fusion sous atmosphère réductrice les teneurs finales en azote et oxygène sont de quelques parties par million pour l'azote et inférieures à 20.10^{-6} pour l'oxygène.

La concentration en gallium des alliages a été évaluée par pesée avant et après fusion, méthode plus sûre qu'un dosage par voie chimique pour l'élément considéré.

Les alliages obtenus sous forme hémisphérique de masse variant de 6 à 8 g ont été ensuite mis en forme de lames de dimensions 80×10×0,5 mm par laminage à froid. Le taux d'écrouissage total était de 90 %.

Après laminage les éprouvettes ont été recristallisées et carburées ensemble à 750°C pendant 24 h dans une atmosphère CH_4-H_2 à rapport $P_{CH_4}/P^2_{H_2}$ constant égal à 59.10^{-3} atm^{-1} [10]. Il s'ensuit que l'activité



du carbone une fois l'équilibre atteint est la même dans les différentes éprouvettes. La concentration en carbone a été déterminée en dosant par chromatographie en phase gazeuse la quantité de CO_2 formé après

TABLEAU I

N°	Ga (% en poids)	Ga (% atomique)	C (10^{-6})
1	7,66	6,25	85
2	2,23	1,85	108
3	0,97	0,78	120
4	0,27	0,23	128
5	0	0	130

combustion de l'échantillon sous oxygène [11]. Le tableau I ci-dessus donne les concentrations en gallium et en carbone des divers alliages réalisés.

La mise en solution du carbone faite à 720°C pendant 15 h en ampoule de silice scellée sous vide de 2.10^{-5} mm de mercure a été suivie d'une trempe à l'eau glacée.

Après trempe, les éprouvettes sont montées sur le pendule de torsion inversé basse fréquence pour lames rigides où elles ont suivi une descente de température de 0,5°C/mn de 150 à — 10°C. L'amplitude maximale des contraintes sinusoïdales de torsion a été dans tous les cas de 220 g/mm².

Les pics de Snoek obtenus sont tracés sur la figure. Leurs caractéristiques sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II

Concentration en gallium de l'alliage (% en poids)	Fréquence au maximum (Hz)	$T_M^{-1}.10^4$ (°K⁻¹)	$\Delta.10^4$ fond continu déduit	δ (1/T) (10^4)
7,66	0,762	32,20 ±0,02	167,5	7,0
2,23	0,762	32,35	170,2	3,75
0,97	0,769	32,35	100,4	3,0
0,27	0,771	32,35	117,8	3,0
0	0,759	32,20		2,83

L'examen de ces courbes met en évidence un déplacement du maximum des différents pics par rapport à celui du carbone dans le fer de départ de 1°C environ vers les basses températures : 36,5°C au lieu de 37,5°C. (Ce glissement ne pouvant être justifié par les écarts de fréquence observés, qui sont trop faibles.)

D'autre part il n'y a pas de déformation notable du pic jusqu'à la concentration de 0,97 % en poids. Un élément qualitatif de comparaison avec des alliages Fe-Al-C de même concentration atomique ([5]) est donnée par les largeurs à mi-hauteur δ (1/T) qui sont notées dans le tableau III.

TABLEAU III

	Fe-Ga	Fe-Al	Fe-Ga	Fe-Al	Fe-Ga	Fe-Al	Fe-Ga	Fe-Al
Concentration (% en poids)...	0,27	0,098	0,97	0,44	2,23	0,84	7,66	2,1
Concentration (% atomique)..	0,23	0,23	0,78	0,78	1,85	1,85	6,25	4,25
$\delta\left(\frac{1}{T}\right).10^4$......	3,0	3,1	3,0	3,75	3,75	5,1	7,0	7,9

Les principales déformations des pics complexes proviennent pour ces deux alliages de l'apparition d'un pic d'interaction interstitiels-substitutionnels à haute température. L'intensité de ce pic est plus faible dans les alliages Fe-Ga-C que dans les alliages Fe-Al-C à concentration atomique égale (*cf.* tableau III).

La décomposition des pics complexes en somme de pics élémentaires faite par la méthode de Gouzou et [3] devrait nous permettre d'expliquer ces différences.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) J. F. Enrietto, *Trans. Met. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 1119.
(2) I. G. Ritchie et R. Rawlings, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 491.
(3) J. Gouzou, J. Wegria et L. Habraken, *Journal de Physique*, Colloque C_2, 32, juillet 1971, p. C 2-25.
(4) F. H. Laxar, J. W. Frame et D. J. Blickwede, *Trans. A. S. M.*, 53, 1961, p. 683.
(5) W. Janiche, J. Brauner et W. Heller, *Arch. für Eisenh.*, 37, 1966, p. 719.
(6) K. Tanaka, *J. Phys. Soc. Japan*, 30, n° 2, 1971, p. 404.
(7) J. Garigue, P. Astie et J. P. Peyrade, Publication à paraître.
(8) B. Rondot, P. Antoniucci, J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 363.
(9) J. M. Duranseaud, F. Gayte, G. Odin et C. Goux, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 469.
(10) J. P. Peyrade, J. Garigue et J. Degauque, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1500.
(11) J. C. Durand, G. Chaudron et J. Montuelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3109.

Laboratoire de Physique des Solides,
associé au C. N. R. S.,
Université Paul Sabatier,
et I. N. S. A. T.,
Département de Physique,
avenue de Rangueil,
31077 *Toulouse-Cedex,*
Haute-Garonne.

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *La création de multiplets d'atomes de carbone révélée par effet Mössbauer lors de la déformation d'une martensite à la température ambiante.* Note (*) de MM. **Georges Papadimitriou** et **Jean-Marie Genin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude comparative par effet Mössbauer d'une martensite Fe-C (35 NC 6) avant et après déformation révèle l'apparition de multiplets d'atomes de carbone induits par la déformation. La relaxation du réseau cristallin qui en résulte est étudiée par diffraction aux rayons X et par mesures de dureté.

Nous avons démontré grâce à la spectrométrie Mössbauer que le regroupement des atomes de carbone lors du vieillissement d'une martensite Fe-C à la température ambiante (1) conduit à la formation de chaînes de quelques atomes de carbone qui sont constituées par le doublet de base C — C (1/2) $\langle 111 \rangle$ (2), chaînes que nous avons appelées des multiplets en raison du nombre plus ou moins importants d'atomes constituants (3). Nous avions alors supposé (2) que la stabilité des multiplets est due à la relaxation du réseau cristallin qui accompagne le rapprochement des « dipôles de distortion » provenant des atomes interstitiels. Montrons ici que la déformation de la martensite induit de suite la création de multiplets : l'augmentation des contraintes favorise ainsi un processus qui conduit à une relaxation du réseau cristallin.

La nécessité d'une déformation uniforme de la martensite et celle d'une trempabilité suffisante pour que l'éprouvette soit martensitique à cœur nous a fait choisir l'alliage 35 NC 6 de composition : 0,30 à 0,37 % C, 0,60 à 0,90 % Mn, 0,10 à 0,40 % Si, 0,85 à 1,15 % Cr et 1,20 à 1,60 % Ni, que nous trempons à partir de 880 à — 2°C dans l'eau salée.

Les éprouvettes cylindriques sont taillées aux diamètres 9,39, 9,20 et 9,00 mm : lors du tréfilage à 9,00 mm la réduction en surface est respectivement 7, 3 et 0 %. Après tronçonnage en plaquettes de 2 mm d'épaisseur, nous constatons que si la dureté augmente avec le taux de déformation, elle reste inchangée sur toute la surface d'une même plaquette ce qui prouve que la déformation est uniforme de la surface au cœur de l'éprouvette. Microscopies optique et électronique révèlent uniquement une martensite très fine et maclée. Apparemment la déformation n'induit qu'une légère texture. Les clichés de diffraction aux rayons X montrent qu'il s'agit d'une martensite à basse tétragonalité sans trace d'austénite aucune. Le profil du doublet des raies [110] et [101] de la martensite est soigneusement obtenu au diffractomètre avant que les échantillons soient amincis à 40 μm d'épaisseur pour effectuer les spectres Mössbauer grâce à un appareil « Elron » à accélération constante muni d'une source de 25 mCi de ^{57}Co diffusé dans du palladium.

Les figures 1 *a* et 1 *b* représentent respectivement les spectres des martensites non déformées et déformées à 7 % de réduction en surface.

Une méthode de moindres carrés sur ordinateur ajuste aux données expérimentales (10^6 coups) une somme de pics de forme lorentzienne auxquels on impose aux transitions nucléaires symétriques l'égalité des aires. Les écarts types en position et amplitude des courbes calculées sont indiqués par une croix.

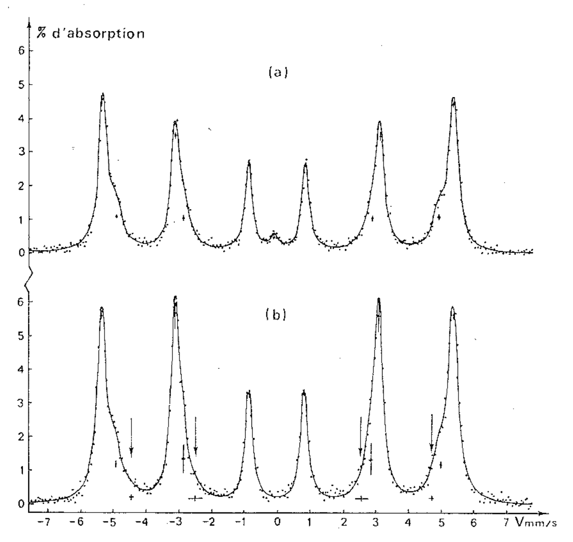


Fig. 1. — Spectres à la température ambiante d'un acier 35 NC 6 trempé. (*a*) martensite non déformée; (*b*) déformée à 7 % de réduction en surface.

Le spectre (1 *a*) de l'échantillon non déformé présente un pic central faible qui provient de l'austénite résiduelle qui n'a pu être identifiée aux rayons X ainsi que six groupes de pics (de I à VI) qui proviennent de la martensite où l'on distingue deux sites d'atomes de fer dont les champs hyperfins sont 333 et 306 kOe. Le premier est celui des atomes n'ayant pour voisins que d'autres atomes de fer et le second celui des atomes proches des atomes de Cr et Mn dans l'alliage. W. E. Sauer et coll. ([4]) relèvent une valeur de 308 kOe dans l'alliage binaire Fe-Cr. Le faible taux de carbone ne permet pas ici de déceler l'action des interstitiels sur le champ hyperfin ([1]). Les abondances relatives des deux environnements sont très voisines des abondances calculées pour une teneur de 1,3 à 1,7 % d'éléments alliés si l'on exclut le nickel dont la seule action est d'élargir les raies. Le spectre (1 *b*) de l'échantillon déformé à 7 % présente à la fois une disparition complète du pic central de l'austénite et l'apparition d'un nouveau site dans la martensite dont le champ hyperfin vaut 272 $\pm$ 6 kOe à la température ambiante. Ce dernier provient des atomes de fer proches de multiplets de carbone; le champ hyperfin homologue de l'alliage binaire à forte teneur en carbone est de 278 kOe ([1]) à la température de l'azote liquide. L'abondance relative d'un tel site est de 4 %. La déformation à 3 % donne un résultat intermédiaire. Ainsi avons-nous

une preuve expérimentale directe que la déformation à froid favorise le regroupement en multiplets des atomes de carbone dans la martensite. Nous remarquons enfin que la texture de tréfilage après déformation provoque le renforcement des pics des transitions nucléaires II et V.

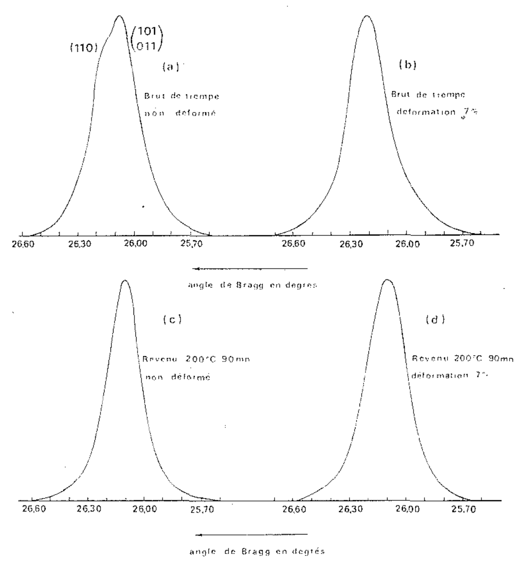


Fig. 2. — Profil des raies {110} de la martensite en diffraction X. (*a*) martensite non vieillie, non déformée; (*b*) non vieillie, déformée à 7 %; (*c*) vieillie 90 mn à 200°C, initialement non déformée; (*d*) vieillie 90 mn à 200°C, initialement déformée à 7 %.

Le doublet asymétrique de diffraction des rayons X représenté par les courbes de la figure 2, s'affine sous l'effet de la déformation puisque sa largeur en angle de diffraction passe de 0,276° (*fig.* 2 *a*) à 0,253° (*fig.* 2 *b*), soit une réduction de 8,5 %. Ceci illustre la perte de tétragonalité de la martensite qui provient de la formation des multiplets d'atomes. De plus, nous notons une légère diminution du paramètre cristallin moyen. Après un revenu de 1 h à 200°C la tétragonalité de la martensite non déformée diminue considérablement (19,5 % en angle de diffraction) alors que celle de la martensite déformée reste identique. Ceci reflète

Tableau I

Champs hyperfins H_i, *déplacements isomériques* δ *et effets quadrupolaires* ε *des environnements d'atomes de fer dans la martensite d'un acier* 35 NC 6

	H_i (kOe)	δ (mm/s)	ε (mm/s)	Abondances (%) expérimentales	Abondances (%) calculées
Martensite non déformée	333	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	75	78
	306	0,002 ± 0,001	0,002 ± 0,001	25	22
Martensite déformée (réduction de 7 %)	334	0,008 ± 0,001	0,008	76	–
	308	0,007 ± 0,003	0,01	20	–
	272 ± 6	0,08 ± 0,08	0,06 ± 0,07	4	–

la stabilité des multiplets obtenus par déformation lors du revenu à 200°C. Le revenu de l'échantillon non déformé entraîne de son côté la formation de carbure que révèle la perte totale de tétragonalité. L'augmentation notable du paramètre cristallin lors du revenu de l'échantillon

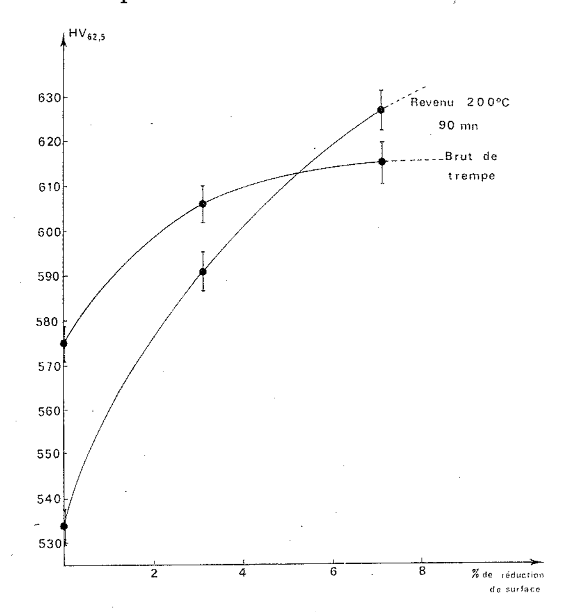


Fig. 3. — Courbes de dureté de martensites brutes de trempe et après revenu à 200°C en fonction de la déformation initiale.

déformé est vraisemblablement lié au grossissement des multiplets d'atomes. L'examen des courbes de dureté (*fig.* 3) corrobore cette analyse puisque la dureté augmente fortement avec l'apparition de multiplets pour diminuer lors de celle des carbures ([5]). Nous envisageons maintenant de caractériser par d'autres méthodes l'influence de la stabilité des multiplets que cause la déformation sur les processus de vieillissement de la martensite.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

([1]) J. M. Genin et P. A. Flinn, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 1419.
([2]) J. M. Genin, *Thèse d'État*, Orsay, 1970.
([3]) J. M. Genin, 14e *Colloque de Métallurgie*, I. N. S. T. N., Saclay, 1971.
([4]) W. E. Sauer et R. J. Reynik, *Mössbauer effect methodology*, I. J. Gruverman, 4, 1968, p. 201.
([5]) P. G. Winchell et M. Cohen, *Trans. A. S. M.*, 55, 1962, p. 347.

Laboratoire de Métallurgie associé au C. N. R. S. sous le n° 159, E. N. S. M. I. M., Parc de Saurupt, 54000 Nancy.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Electrodialyse : Polarisation électrochimique aux interfaces membranes échangeuses d'ions-solution aqueuse saline. Mise en évidence de courants limites.* Note (*) de MM. **Gamal Khedr** et **Raphaël Varoqui**, transmise par M. Georges Champetier.

On relate quelques expériences qui ont pour but de définir une méthode simple pour l'étude de l'ensemble des processus de convection-diffusion lors de la polarisation en électrodialyse de membrane échangeuses d'ions. On montre que le modèle de Nernst qui introduit une couche limite de diffusion d'épaisseur constante s'applique dans un cas précis à partir duquel on peut aboutir à des conclusions positives pour la compréhension des phénomènes.

L'électrodialyse des solutions aqueuses salines à travers des membranes ioniques semi-perméables présente qualitativement un certain nombre d'analogie avec les phénomènes de conduction électrique non ohmique aux interfaces métaux-solutions. Néanmoins si dans les expériences polarographiques classiques on observe des courants limites bien définis, il n'en est pas de même pour les membranes polymériques où l'apparition de plateaux caractéristiques est généralement masqué par des phénomènes importants, notamment par la décomposition de l'eau qui apparaît pour des tensions élevées [1].

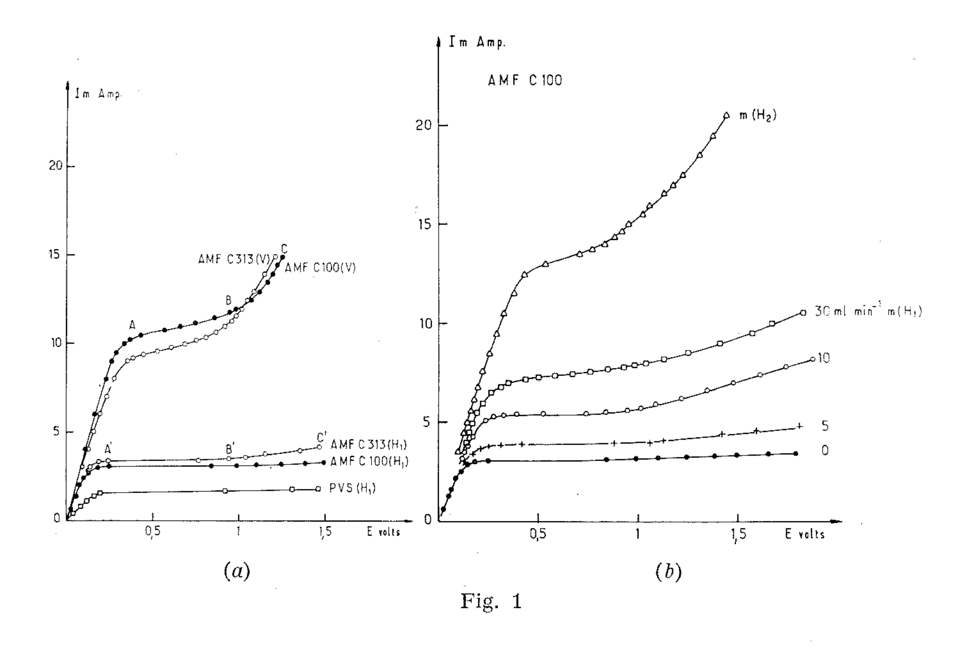
Dans cette Note nous relatons quelques expériences simples qui montrent qu'un choix judicieux des conditions hydrodynamiques au voisinage d'une membrane ionique permet de mettre en évidence des courants limites bien définis qui vérifient les lois classiques obtenues à partir des équations de Nernst-Planck.

La figure 1 *a* représente un ensemble de courbes intensité-potentiel électrique (enregistrement galvanostatique) en convection naturelle pour trois membranes sulfoniques différentes (membranes AMF C 100, AMF C 313 et une membrane dénommée PVS obtenue par Ph. Gramain et J. Lemoigne à partir de greffage de groupes sulfonate sur une matrice d'alcool polyvinylique). Les tracés C 100 (V) et C 313 (V) correspondent aux conditions expérimentales *m* (V) de la figure 2, la membrane étant montée verticalement dans une cellule à deux compartiments comprenant deux électrodes Ag/AgCl injectrices de courants et une solution 5.10^{-2} N en NaCl. Le potentiel électrique E est mesuré par l'intermédiaire de deux microélectrodes Ag/AgCl placées à environ 1 mm de part et d'autre de la membrane. Bien que dans la partie (AB) des courbes l'ensemble membrane-solution présente une résistance élevée, on ne peut définir dans ce cas aucun courant limite.

Par contre pour la même expérience effectuée selon le dispositif *m* (H 1) de la figure 2 avec la membrane horizontale et le courant $\vec{I}$ orienté selon le sens de la figure (couche inférieure appauvrie en électrolyte) on observe

des plateaux caractéristiques de courants limites sur les courbes C 313 (H 1), C 100 (H 1) et PVS (H 1). Bien que le phénomène de décomposition de l'eau ne soit pas complètement supprimé [partie B′C′ de la courbe C 313 (H 1) par exemple] son influence sur le phénomène est pratiquement éliminé jusqu'à des tensions élevées.

La figure 1 *b* représente pour la membrane AMF C 100 *m* (H 1) une série de résultats obtenus avec convection forcée par écoulement laminaire de la solution le long de la membrane avec des débits (exprimés en $ml.mn^{-1}$)



(*a*) (*b*)

Fig. 1

variables. Il est intéressant de noter que l'étendue des plateaux décroit avec l'agitation et notamment pour un débit supérieur à $30\ ml.mn^{-1}$ les courants limites ne sont plus apparents. La courbe C 100 *m* (H 2) correspond au cas *m* (H 2) de la figure 2 en absence d'agitation. Dans ce cas la convection naturelle au voisinage de la membrane est importante par suite des différences de densités pondérales dans les couches de diffusion [effet électrogravitationel ([2])] et le comportement non ohmique est atteint pour des courants élevés avec absence de plateau.

Sur la figure 3 *a* on a tracé les potentiels E_c déterminés quasi instantanément sur oscilloscope après interruption du courant d'électrodialyse [selon la technique de Cooke ([3])]. E_c égal à la somme des potentiels de membrane et de jonction liquides dans les couches de diffusion doit atteindre une limite lorsque la concentration interfaciale tend vers zéro d'un côté de la membrane ([4]). Une telle limite est effectivement atteinte en A sur la courbe C 100 (H 1). Si entre A et B, E_c croît de 10 mV pour un ΔE d'environ 1 V dans le même domaine E_c croît de plus de 70 mV sur la

courbe C 100 (V) et rejoint E_c (H 1) au point B indiquant clairement que la concentration interfaciale zéro dans le dipositif *m* (V) n'est atteinte que pour des valeurs très élevées de E.

Nous avons enfin mesuré pour la membrane AMF C 100 disp. *m* (H 1) le courant limite I_l pour différentes concentrations de la solution saline. Sur le graphique 3 *b* on a porté en fonction de la concentration saline *c* des solutions les valeurs $I_l(\bar{t}-t)$ ou $(\bar{t}-t)$ est la différence des nombres de transport des cations dans la membrane et dans la solution. Les courants

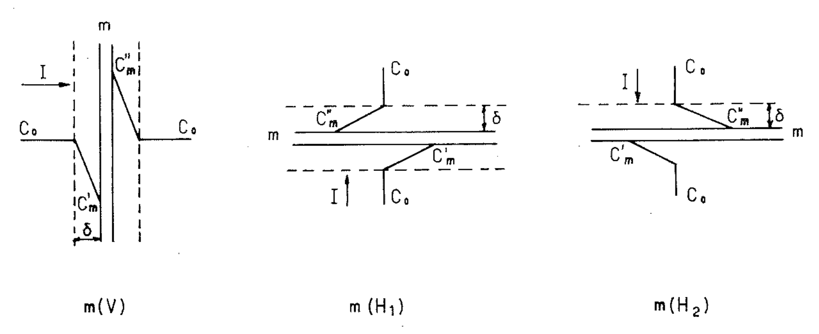


Fig. 2. — Profils des concentrations correspondants aux conditions expérimentales des graphiques 1 *a* et 1 *b* (C_0, C''_m et C'_m sont les concentrations en électrolyte respectivement dans la solution et aux interfaces solution-membrane, $C''_m > C'_m$, δ est l'épaisseur des couches de diffusion).

limites ainsi déterminés sans ambiguité à partir de la position des plateaux répondent bien à l'équation classique

$$I_l = \frac{\mathcal{F}\, c\,\mathrm{DS}}{\delta\,(\bar{t}-t)},$$

avec $D = 1{,}5.10^{-5}\ \mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$, $S = 3\ \mathrm{cm}^2$, $\delta = 0{,}117$ cm.

L'ensemble de nos observations permet d'avancer un certain nombre de conclusions : la décomposition de l'eau masque très rapidement le phénomène « polarographique » lorsque l'épaisseur des couches de diffusion est faible, par exemple δ (H 1) $\gg \delta$ (H 2) ou dans le cas de la convection forcée. Dans le dispositif *m* (V) l'effet électrogravitationel impose comme en *m* (H 2) une convection accrue. Cependant par suite des conditions particulières de symétrie, les profils de concentration au voisinage de la membrane sont complexes et l'épaisseur des couches de diffusion est variable en chaque point de la membrane. L'hétérogénéité de la membrane ainsi que les flux volumiques électrososmotiques [(1), (2)] ne jouent certainement qu'un rôle secondaire pour l'interprétation des phénomènes dans la partie

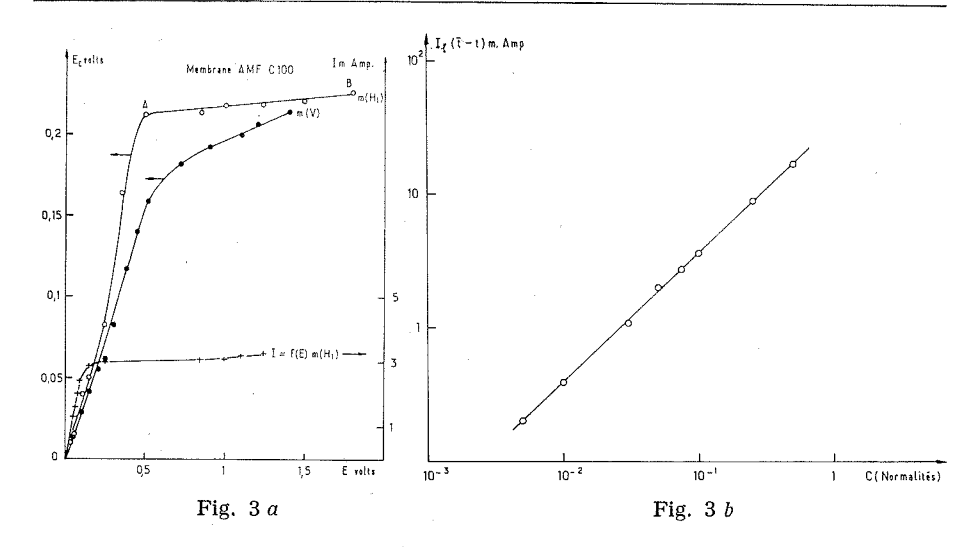


Fig. 3 *a* Fig. 3 *b*

(AB) et (BC) des courbes C 100 (V) et C 313 (V), il semble bien que seules les conditions hydrodynamiques imposent l'allure du phénomène.

En conclusion, en imposant des conditions hydrodynamiques et de symétrie appropriées, l'étude de la polarisation des membranes se trouve considérablement simplifiée et il devient alors possible d'attribuer une signification précise aux paramètres hydrodynamiques et électriques que l'on détermine pour l'interprétation des processus électrochimiques interfaciaux.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(¹) K. S. SPIEGLER, *Study of Membrane-solution interfaces by Electrochemical Methods*, Office of Saline Water, Res. Progr. Rpt. nº 353, 1968.

(²) V. J. FRILETTE, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 168.

(³) B. A. COOKE, *Electrochim. Acta*, 3, 1961, p. 307.

(⁴) M. MÉTAYER, C. BOURDILLON et E. SELEGNY, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1635.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg - Cedex,*
Bas-Rhin.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Séparation radiochimique du fluor par fixation sur hydroxyapatite plombo-stronsique.* Note (*) de M. **Michel Fedoroff** et Mme **Lucienne Debove**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les conditions de fixation du fluor radioactif sur une hydroxyapatite plombo-stronsique ont été étudiées en présence d'aluminium. Le fluor est fixé quantitativement à condition de complexer l'aluminium par du citrate de sodium à pH 8-9. Cette séparation est très sélective. Elle a été appliquée au dosage du fluor dans l'aluminium par activation dans les photons γ.

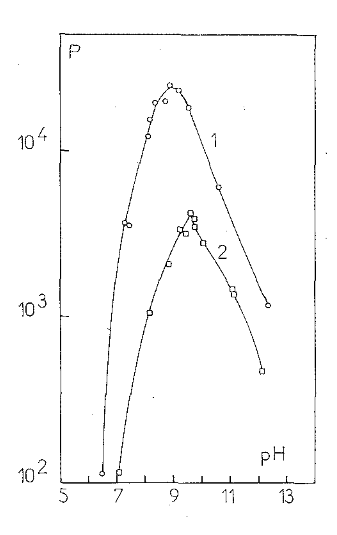
Les réactions nucléaires utilisées pour le dosage du fluor et de l'oxygène par activation dans les photons γ et les particules chargées conduisent souvent au radioisotope $^{18}F^*$. Ce radioisotope permet le dosage du fluor par la réaction $^{19}F\ (\gamma, n)\ ^{18}F$, et de l'oxygène par les réactions $^{16}O\ (^{3}He, p)\ ^{18}F$, $^{16}O\ (^{4}He, pn)\ ^{18}F$, $^{16}O\ (t, n)\ ^{18}F$ ou $^{18}O\ (p, n)\ ^{18}F$. La mesure de la radioactivité de $^{18}F^*$ est effectuée sur le rayonnement γ de 511 keV émis à la suite de l'annihilation du β^+. Cette mesure est souvent gênée par la radioactivité des isotopes produits à partir du matériau irradié. Il est alors nécessaire de faire une séparation chimique pour avoir une sensibilité suffisante.

Parmi les séparations du fluor, la distillation de l'acide fluosilicique [(1),(2)] se distingue par sa sélectivité; elle a pour inconvénients le volume important dans lequel se trouve le fluor distillé et la baisse de rendement en présence d'éléments qui complexent le fluor, par exemple l'aluminium. Ce dernier inconvénient se produit aussi lorsque le fluor est séparé sur un échangeur inorganique [(3), (4)] ou par extraction dans un solvant organique (5), à moins de pouvoir complexer l'élément gênant. Les hydroxyapatites possèdent la propriété de fixer le fluor par échange avec les ions hydroxyle [(6), (7), (8)]. Contrairement aux méthodes précédentes, l'échange s'effectue en milieu neutre ou alcalin, milieu dans lequel les complexes entre le fluor et l'aluminium sont moins stables. A la suite d'études comparatives entre les apatites de différentes compositions [(9), (10)], nous avons choisi un composé de formule $Pb_7Sr_3\ (PO_4)_6\ (OH)_2$.

L'hydroxyapatite plomb-stronsique est préparée par synthèse en solution aqueuse [(11), (12), (13)]. Cette synthèse est réalisée en faisant couler dans de l'eau bouillante une solution de nitrate de plomb et de strontium et une solution de phosphate trisodique. Le pH est maintenu au voisinage de 12 par addition de soude. Le précipité est séché à 60°C. Seule la fraction granulométrique comprise entre 25 et 125 μm est utilisée. La structure

cristalline des échantillons préparés est contrôlée par diffraction des rayons X. Les diagrammes obtenus ont permis le calcul des paramètres suivants : $a = 9{,}80$ Å et $c = 7{,}33$ Å.

Les conditions de fixation du fluor sont étudiées par agitation d'une quantité connue d'apatite avec une solution contenant du fluor radioactif. La mesure de la radioactivité de la solution avant et après agitation permet de calculer le rapport $P = C_a/C_s$ où C_a est la quantité de fluor fixée par gramme d'apatite et C_s la quantité par cm^3 de solution après agitation.



Variation de la fixation du fluor sur une hydroxyapatite plombo-stronsique en fonction du pH, pour des concentrations en aluminium de 3,8 g/l (courbe 1) et de 9,6 g/l (courbe 2), 2 M en Na^+ et variable en acide citrique.

Le radioisotope utilisé est $^{18}F^*$, de 110 mn de période de décroissance. Il est obtenu par les réactions nucléaires $^6Li\,(n, \alpha)\,T$, $^{16}O\,(T, n)\,^{18}F$ en irradiant du Li_2CO_3 dans les neutrons.

Les premières expériences ont montré que le fluor est fortement fixé ($P = 10^4$ à 10^6 cm^3/g) en milieu NH_4NO_3, $NaNO_3$ et NH_4OH 0,01 à 2 M. Une valeur de P constante à 5 % près est atteinte après 2 h d'agitation à température ambiante. En milieu NaOH 0,01 à 1 M, le fluor est un peu moins fixé (P compris entre 1400 et 500) à cause de la forte concentration en ions OH^-. En présence d'ions Al^{3+}, le rapport P décroît de 2.10^3 à 7 quand la concentration en $Al(NO_3)_3$ croît de 0,01 à 0,3 M. En milieu alcalin, P est un peu plus élevé, mais l'aluminium commence à précipiter quand sa concentration s'élève.

Pour empêcher la précipitation de l'aluminium et la formation de complexes entre celui-ci et le fluor nous avons ajouté de l'acide citrique,

agent complexant de l'aluminium. L'influence du pH sur la fixation du fluor a été étudiée en faisant varier la quantité d'acide citrique ajoutée à une solution d'aluminate alcalin (*fig.*). Les courbes qui représentent la variation de P en fonction du pH ont un maximum dépendant de la quantité d'aluminium en solution. Ces résultats ont été appliqués à la fixation du fluor sur une colonne d'apatite. A température ambiante pour des débits de 2 à 3 cm^3/mn, le rendement de fixation est de l'ordre de 95 %. A 100°C, la séparation est quantitative. Ceci nous a permis d'établir les conditions expérimentales de séparation du fluor radioactif dans l'aluminium.

L'échantillon d'aluminium de masse inférieure à 0,5 g est dissous dans NaOH 10 M. La solution est diluée et neutralisée par de l'acide citrique jusqu'à un pH compris entre 8 et 9. Elle est alors introduite sur une colonne d'apatite maintenue à 100°C par une circulation de vapeur d'eau. Après lavage par une solution de citrate de sodium à pH 8-9, l'apatite est sortie de la colonne et sa radioactivité mesurée. La durée de la séparation est de 30 mn.

Cette méthode de séparation a été appliquée au dosage du fluor dans l'aluminium après irradiation dans les photons γ produits par un accélérateur linéaire d'électrons. Les échantillons irradiés étaient de l'aluminium de double électrolyse ou de fusion de zone et les étalons une masse connue de AlF_3. Aucune radioactivité n'est décelée sur l'apatite; la sensibilité du dosage n'est limitée que par les conditions d'irradiation et par le bruit de fond de l'appareillage. Pour une irradiation de 30 mn à une énergie maximale de 35 MeV, une intensité nominale de 50 μA dans l'accélérateur, un bruit de fond de 2,2 impulsions/mn et un temps de mesure de 40 mn, la limite de détection du fluor est de 0,05 μg.

En conclusion, l'exemple du dosage du fluor par activation dans les photons γ a montré la spécificité de la séparation de cet élément par fixation sur apatite. Ce même échangeur minéral doit pouvoir être utilisé pour le dosage de l'oxygène par activation dans les particules chargées. Réalisée ici en présence d'aluminium, élément qui forme des complexes très stables avec le fluor, cette séparation peut être appliquée à d'autres matériaux.

Les premiers échantillons d'apatite ont été fournis par M. le Professeur G. Montel, qui nous a également donné de nombreux conseils.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) G. Charlot, *Les méthodes de la chimie analytique, Analyse quantitative minérale*, Masson, Paris, 1966, p. 747.
(2) B. Vialatte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1971, p. 347.
(3) G. Blondiaux et B. Vialatte, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 8, (4), 1971, p. 251.

([4]) R. P. MECHTCHERIAKOV, I. P. TCHERNOV, A. N. OBLIVANTSEV, B. I. KUZNETSOV, G. I. TRONOV et A. G. RYBASOV, *Conf. intern. Tendances modernes de l'analyse par activation*, Saclay, octobre 1972, M 76.

([5]) M. BENMALEK, H. CHERMETTE, G. MARTELET, D. SANDINO et J. TOUSSET, *Conf. intern. Tendances modernes de l'analyse par activation*, Saclay, octobre 1972, M 52.

([6]) H. ADLER, G. KLEIN et F. K. LINDSAY, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1938, p. 163.

([7]) A. S. BEHRMAN et H. GUSTAFSON, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1938, p. 1011.

([8]) G. MONTEL, *Ann. Chim.*, 13e série, 3, 1958, p. 332.

([9]) F. SAMEC et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 837 et 918.

([10]) G. WRIGHT, *Ann. Chim.*, 5, 1970, p. 39.

([11]) W. RATHJE, *Chem. Ber.*, 74 B, 1941, p. 342.

([12]) M. MULLER, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 2069.

([13]) F. SAMEC, *Thèse*, Toulouse, 1965.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système binaire acide fluorhydrique-fluorure de rubidium. Étude aux températures inférieures à* 60°C. Note (*) de MM. **Bernard Boinon**, **Alain Marchand** et **Roger Cohen-Adad**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude, jusqu'à 60°C, du système binaire acide fluorhydrique-fluorure de rubidium montre l'existence de quatre espèces chimiques. L'une se décompose avant de fondre : elle correspond probablement à RbF, 7 HF. Les trois autres : RbF, 4 HF; RbF, 3 HF et RbF, 2 HF sont à fusion congruente.

Les systèmes acide fluorhydrique-fluorure alcalin ont fait l'objet d'études assez complètes [(1) à (4)], à l'exception des binaires HF-LiF (5) et HF-RbF. Dans un travail très fragmentaire, Webb et Prideaux [(6), (7)] signalent l'existence, dans le système acide fluorhydrique-fluorure de rubidium, des sels RbF, 4,5 HF; RbF, 3,5 HF; RbF, 3 HF et RbF, 2 HF.

Nous avons repris cette étude et tracé le diagramme des équilibres liquide-solide depuis l'acide pur jusqu'à une composition pondérale de 70 % en sel. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure. Ils diffèrent notablement de ceux de Webb et Prideaux tant par le tracé du liquidus que par la nature des espèces chimiques mises en évidence.

Les mesures ont été effectuées par analyse thermique directe dans une bombe en « Kel-F ». Le dispositif utilisé est un enthalpimètre dont la description doit faire l'objet d'une autre publication : un four de très faible inertie, asservi à l'échantillon, permet d'obtenir un chauffage à flux thermique constant et réglable à volonté. Dans ces conditions, la vitesse d'échauffement peut varier d'une fraction de degré par heure à plus de 60° par heure, dans un intervalle de température compris entre — 100 et + 100°C. De plus, l'appareil permet une trempe rapide dans l'air liquide et un traitement thermique à température constante. L'agitation est assurée par un basculement alternatif du tube laboratoire perpendiculairement à son axe.

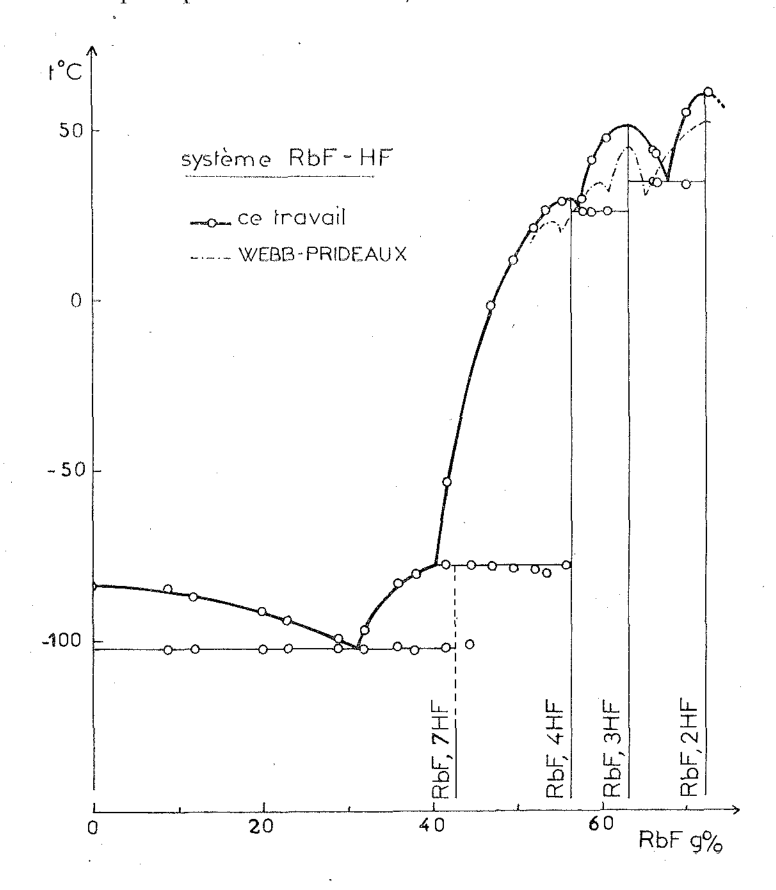
Un soin tout particulier a été apporté à la préparation des mélanges, de façon à éviter toute pollution par l'humidité ou tout départ d'acide fluorhydrique dans l'atmosphère.

On remplit la bombe, en boîte à gant sous azote, avec une certaine quantité de fluorure de rubidium préalablement séché à l'étuve à 400°C pendant 24 h. On effectue une première pesée. Puis l'ensemble est raccordé au système de prélèvement d'acide. On fait le vide et la quantité d'acide fluorhydrique nécessaire pour obtenir une composition voisine du mélange désiré est transférée, par simple distillation, dans la bombe. Celle-ci est ensuite fermée de manière étanche et de nouveau pesée.

Nous avons utilisé du fluorure de rubidium « Koch-Light » 2 N 8 et de l'acide fluorhydrique anhydre « Ugine-Kuhlmann » haute pureté.

Les courbes d'analyse thermique font apparaître quatre espèces chimiques.

Aux basses températures, nous observons un palier à — 102°C. Il correspond à une eutexie entre l'acide fluorhydrique et un sel nouveau, dont la formule la plus probable est RbF, 7 HF.



A — 77,3°C, apparaît un nouveau palier. Il s'agit de la péritexie :

RbF, 7 HF (?) $\rightleftharpoons$ RbF, 4 HF + liquide.

Le diagramme de Tammann appliqué à ce palier de péritexie présente un maximum pour le composé RbF, 7 HF et tend à s'annuler pour le composé RbF, 4 HF.

Aux plus hautes températures, nous observons deux paliers.

A + 26,5°C, se situe l'eutexie entre RbF, 4 HF et RbF, 3 HF ; à 35,5°C, on a le palier eutectique entre RbF, 3 HF et RbF, 2 HF.

Nous ne retrouvons pas les fluorhydrates à 4,5 et 3,5 HF signalés par Webb et Prideaux.

Les trois fluorhydrates à 4, 3 et 2 molécules de HF pour 1 molécule de fluorure de rubidium sont tous à fusion congruente. Les températures de fusion sont respectivement : 30, 51 et 61,5°C.

La solubilité du fluorure de rubidium dans l'acide fluorhydrique est de 51,3 g de sel pour 100 g de solution à 20°C.

Les coordonnées des points caractéristiques du diagramme sont rassemblées dans le tableau.

TABLEAU

T (°C)	Phénomène	Espèces solides	Composition du liquide (RbFg %)	Bibliographie [(6), (7)]
—102	Eutexie	HF RbF, 7 HF (?)	31	–
— 77,3	Péritexie	RbF, 7 HF (?) RbF, 4 HF	40,5	–
+ 30	Fusion congruente	RbF, 4 HF	–	–
+ 26,5	Eutexie	RbF, 4 HF RbF, 3 HF	57,5	–
+ 51	Fusion congruente	RbF, 3 HF	–	45 °C
+ 35,5	Eutexie	RbF, 3 HF RbF, 2 HF	67,5	31 »
+ 61,5	Fusion congruente	RbF, 2 HF	–	51,7 »

En résumé, l'étude jusqu'à 60°C du système binaire acide fluorhydrique-fluorure de rubidium fait apparaître l'existence de quatre espèces chimiques. Deux sont déjà connues : RbF, 2 HF et RbF, 3 HF. Deux sont nouvelles : RbF, 4 HF et RbF, 7 HF. Les deux composés RbF, 3,5 HF et RbF, 4,5 HF, signalés par Webb et Prideaux ne sont pas retrouvés.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) R. L. ADAMCZACK, J. A. MATTERN et H. TIECKELMANN, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 2063.
(2) A. D. EULER, *Univ. Microfilm*, Pub. n° 19694, 1954.
(3) G. H. CADY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1431.
(4) R. V. WINDSOR et G. H. CADY, *J. Amer. Chem., Soc.*, 70, 1948, p. 1500.
(5) K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, *Z. Phys. Chem.*, Abt A, 146, 1930, p. 245.
(6) E. B. R. PRIDEAUX et K. R. WEBB, *J. Chem. Soc.*, 4, 1937, p. 1.
(7) K. R. WEBB et E. B. R. PRIDEAUX, *J. Chem. Soc.*, 16, 1939, p. 111.

Laboratoire
de Physicochimie minérale II
associé au C. N. R. S. n° 116,
Université Claude-Bernard Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des systèmes binaires* Ba $(PO_3)_2$-Cu $(PO_3)_2$, Sr $(PO_3)_2$-Cu $(PO_3)_2$ *et* Pb $(PO_3)_2$-Cu $(PO_3)_2$. Note (*) de Mlle **Marguerite Laügt**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du diagramme d'équilibre du système Ba $(PO_3)_2$-Cu $(PO_3)_2$ met en évidence l'existence d'un composé mixte : $Ba_2Cu(PO_3)_6$ monoclinique. Les paramètres de maille ont pour valeurs : $a = 21{,}392$ Å, $b = 7{,}264$ Å, $c = 9{,}510$ Å, $\beta = 97{,}95^o$. Le groupe spatial est $P\ 2_1/a$.

Les systèmes Sr $(PO_3)_2$-Cu $(PO_3)_2$ et Pb $(PO_3)_2$-Cu $(PO_3)_2$ ne comportent aucun composé défini.

Diagrammes d'équilibre Ba $(PO_3)_2$-Cu $(PO_3)_2$, Sr $(PO_3)_2$-Cu $(PO_3)_2$ et Pb $(PO_3)_2$-Cu $(PO_3)_2$. — Ces diagrammes ont été déterminés par la méthode d'analyse thermique différentielle en montée de température. Les échantillons utilisés étaient des mélanges de tétramétaphosphate de

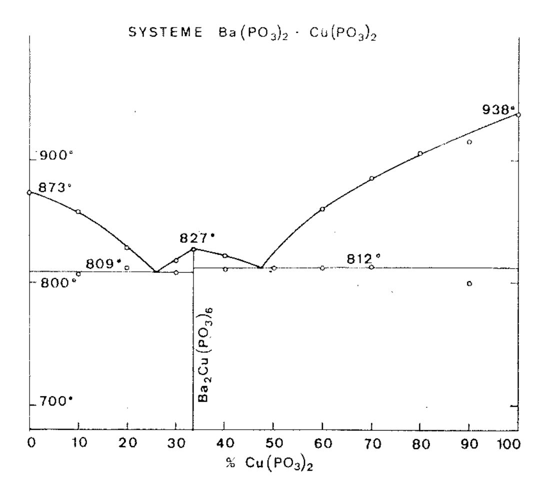


Fig. 1

cuivre et de polyphosphates de baryum, strontium ou plomb préalablement calcinés à 700, 700 et 450°C respectivement. Au cours de cette calcination, les mélanges ont été fréquemment homogénéisés par broyage. La représentation graphique de ces diagrammes est donnée dans les figures 1, 2 et 3.

Un seul composé défini, de formule $Ba_2Cu(PO_3)_6$ apparaît dans le système Ba $(PO_3)_2$-Cu $(PO_3)_2$.

Les deux autres systèmes ne comportent aucun composé défini.

Analyse chromatographique de $Ba_2Cu(PO_3)_6$. — L'agent complexant habituel (anaklepton) ne dissout pas le sel $Ba_2Cu(PO_3)_6$. Nous avons

utilisé une réaction de déplacement de l'anion :

$$Ba_2Cu(PO_3)_6 + 3\,Na_2S \rightarrow 2\,\underset{\downarrow}{\underline{BaS}} + \underset{\downarrow}{\underline{CuS}} + 6\,NaPO_3$$

La solution de $NaPO_3$ *ainsi obtenue* a été utilisée pour la chromatographie : cette analyse montre que $Ba_2Cu(PO_3)_6$ est un polyphosphate à longues chaînes.

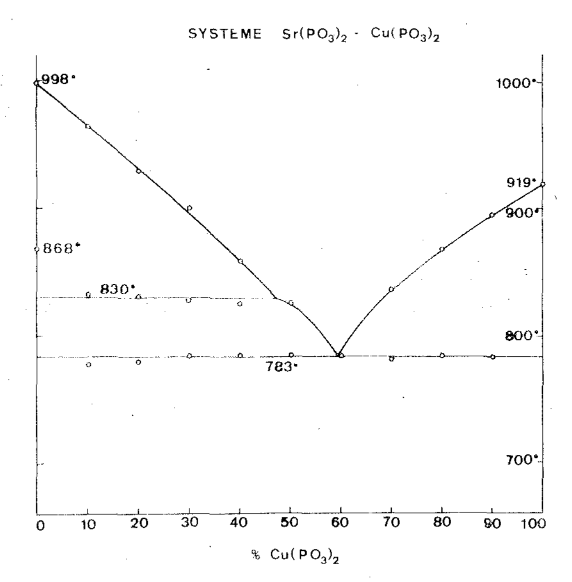


Fig. 2

Étude cristallographique de $Ba_2Cu(PO_3)_6$. — Les échantillons destinés aux études de diffraction par la méthode des poudres ont été préparés suivant le schéma réactionnel

$$\frac{1}{3}[2\,CuCO_3,\,Cu(OH)_2] + 2\,BaCO_3 + 6\,(NH_4)_2\,HPO_4$$

$$\rightarrow Ba_2Cu(PO_3)_6 + 12\,NH_3 + \frac{7}{3}\,CO_2 + 9\frac{1}{3}\,H_2O.$$

Une première calcination de quelques heures à 400°C est suivie d'un recuit d'une journée à 650°C.

Tableau

$h\,k\,l$	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	$h\,k\,l$	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	$h\,k\,l$	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
2 0 0	10,59	10,59	12	$1\,1\,\bar{1}$	5,66	5,67	3	0 0 2	4,70	4,71	2
0 0 1	–	9,42	0	1 1 1	–	5,44	0	$3\,1\,\bar{1}$	4,66	4,66	3
$2\,0\,\bar{1}$	7,56	7,58	14	4 0 0	5,29	5,30	16	$2\,0\,\bar{2}$	–	4,54	0
1 1 0	–	6,87	0	$2\,1\,\bar{1}$	5,25	5,24	4	4 0 1	4,36	4,37	8
2 0 1	6,58	6,60	5	3 1 0	5,06	5,06	13	3 1 1	4,28	4,29	7
2 1 0	5,99	5,99	6	$4\,0\,\bar{1}$	4,91	4,92	18	4 1 0		4,28	
0 1 1	–	5,75	0	2 1 1	–	4,88	0	2 0 2	4,10	4,10	54

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	*h k l*	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	*h k l*	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
4 1 $\bar{1}$	4,07	4,07	28	1 1 3	2,810	2,808	9	8 1 $\bar{2}$	–	2,329	0
1 1 $\bar{2}$	3,97	3,97	7	6 1 $\bar{2}$	2,797	2,799	13	6 2 $\bar{2}$	2,330	2.328	12
0 1 2	3,95	3,95	7	3 1 $\bar{3}$		2,795		3 2 $\bar{3}$	2,326	2,326	8
2 1 $\bar{2}$	3,85	3,85	5	7 1 0	–	2,794	–	7 2 0	–	2,325	–
1 1 2	–	3,81	0	4 2 1	2,792	2,792	8	1 3 1	2,322	2,322	11
4 0 $\bar{2}$	3,79	3,79	100	7 1 $\bar{1}$	2,776	2,777	2	7 2 $\bar{1}$	2,316	2,315	28
4 1 1	3,74	3,74	14	5 2 0	2,758	2,758	1	2 3 $\bar{1}$	2,306	2,306	5
5 1 0	3,66	3,66	23	3 2 $\bar{2}$	–	2,746	0	5 2 2	2,292	2,291	5
3 1 $\bar{2}$	3,63	3,63	31	5 1 2	2,736	2,736	15	3 3 0	2,290	2,290	4
0 2 0	–	3,63	0	2 2 2	2,718	2,718	2	7 1 2	2,278	2,278	15
1 2 0	–	3,58	0	5 2 $\bar{1}$	–	2,713	0	2 3 1	2,273	2,273	21
2 1 2	3,57	3,57	22	2 1 3	2,695	2,695	1	4 0 $\bar{4}$		2,272	
5 1 $\bar{1}$	3,56	3,56	21	4 1 $\bar{3}$	2,678	2,678	1	2 2 3	–	2,268	0
6 0 0	3,53	3,53	38	6 0 2	–	2,654	–	1 1 $\bar{4}$	2,259	2,259	5
6 0 $\bar{1}$	3,47	3,47	2	8 0 0	2,648	2,648	67	4 2 $\bar{3}$	–	2,257	0
2 2 0	–	3,44	0	8 0 $\bar{1}$		2,647		5 1 3	2,254	2,254	5
0 2 1	3,39	3,39	4	4 2 $\bar{2}$	–	2,622	0	2 1 $\bar{4}$	–	2,252	0
1 2 $\bar{1}$	3,37	3,37	5	7 1 1	2,589	2,590	30	3 3 $\bar{1}$	–	2,249	–
4 1 $\bar{2}$	3,36	3,36	26	3 2 2		2,588		9 1 $\bar{1}$	–	2,246	–
1 2 1	3,32	3,32	79	5 2 1	–	2,584	0	0 1 4	–	2,240	–
4 0 2	3,30	3,30	48	3 1 3	2,558	2,557	16	9 1 0	–	2,239	0
3 1 2	–	3,29	–	4 0 3	2,551	2,550	17	2 0 4	2,234	2,234	4
5 1 1	3,28	3,28	18	7 1 $\bar{2}$		2,550		7 1 $\bar{3}$		2,234	
2 2 $\bar{1}$	3,27	3,27	10	5 1 $\bar{3}$	–	2,538	0	3 1 $\bar{4}$	–	2,221	0
3 2 0	3,23	3,23	8	6 2 0	–	2,532	0	7 2 1	–	2,203	0
2 2 1	3,18	3,18	15	6 0 $\bar{3}$	–	2,526	0	3 3 1	–	2,203	–
6 1 0		3,18		6 2 $\bar{1}$	–	2,508	0	4 3 0	–	2,202	–
6 0 1	–	3,16	0	6 1 2	–	2,493	–	6 0 3	2,200	2,200	17
0 0 3	–	3,14	0	8 1 0	2,490	2,488	7	1 1 4	2,197	2,197	12
2 0 $\bar{3}$	3,13	3,13	6	8 1 $\bar{1}$	–	2,487	–	3 2 3	2,183	2,183	5
6 1 $\bar{1}$		3,13		5 2 $\bar{2}$	2,481	2,479	14	8 0 2	–	2,183	0
3 2 $\bar{1}$	–	3,12	0	8 0 1	2,463	2,462	5	7 2 $\bar{2}$	–	2,179	0
5 1 $\bar{2}$	–	3,07	0	8 0 $\bar{2}$	2,458	2,458	11	8 0 $\bar{3}$	2,178	2,178	7
6 0 $\bar{2}$	3,03	3,03	51	4 2 2	–	2,442	–	4 3 $\bar{1}$	2,173	2,172	10
4 1 2	3,001	3,004	15	4 1 3	–	2,406	0	5 2 3	–	2,171	–
3 2 1	2,993	2,997	9	1 3 0	–	2,406	–	4 1 $\bar{4}$	2,168	2,168	7
4 2 0		2,995		1 2 $\bar{3}$	–	2,388	0	1 3 $\bar{2}$	2,157	2,156	7
4 2 $\bar{1}$	–	2,921	3	6 2 1	–	2,386	0	0 3 2	2,153	2,153	4
1 1 $\bar{3}$	2,906	2,905	14	6 1 $\bar{3}$	–	2,386	0	6 2 2	–	2,143	0
2 0 3	2,903	2,903	10	0 2 3	–	2,375	0	8 2 0	–	2,140	–
6 1 1		2,902		2 2 $\bar{3}$	2,371	2,371	8	8 2 $\bar{1}$	–	2,139	0
1 2 $\bar{2}$	2,880	2,882	28	2 0 $\bar{4}$	2,368	2,369	7	2 3 $\bar{2}$	2,136	2,137	16
0 1 3		2,882		2 3 0	–	2,360	–	2 1 4		2,135	
4 0 $\bar{3}$		2,881		0 0 4	2,355	2,355	3	9 1 $\bar{2}$	–	2,134	0
0 2 2	2,876	2,876	23	0 3 1	2,345	2,345	2	10 0 $\bar{1}$	2,132	2,131	37
2 1 $\bar{3}$	–	2,875	–	1 3 $\bar{1}$	2,339	2,340	2	1 3 2	–	2,129	–
2 2 $\bar{2}$	2,836	2,837	3	1 2 3	2,333	2,333	5	10 0 0	2,119	2,119	8
1 2 2	2,818	2,818	4	8 1 1	–	2,332	–				

Les monocristaux sont préparés à 400°C dans un bain d'acide métaphosphorique.

*

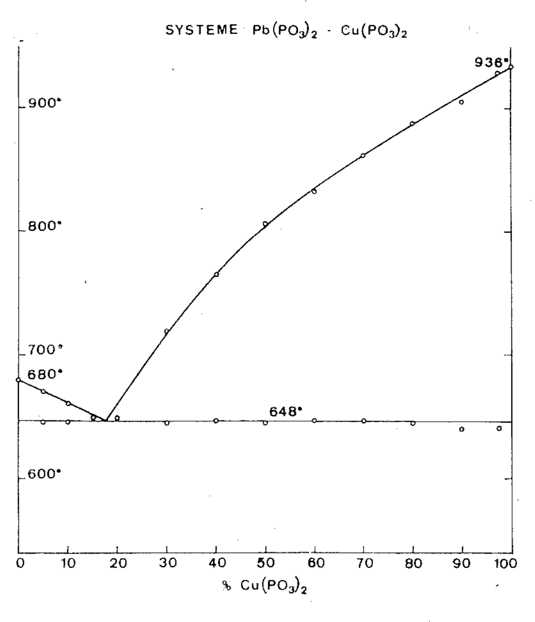


Fig. 3

L'étude des monocristaux par la méthode de Weissenberg montre que ce sel est monoclinique. Les extinctions observées :

$h\ 0\ l$ existe pour $h = 2n$,
$0\ k\ 0$ existe pour $k = 2n$,

sont celles du groupe spatial $P\,2_1/a$.

L'affinement des paramètres de maille à partir de diagrammes de poudre effectués sur diffractomètre Philips à la longueur d'onde du cuivre conduit aux dimensions suivantes :

$a = 21,392 \pm 0,005$ Å, $\beta = 97,95° \pm 0,05°$,
$b = 7,264 \pm 0,002$ Å, $V = 1463 \pm 1$ Å^3,
$c = 9,510 \pm 0,002$ Å, $d_x = 3,69 \pm 0,01$ g/cm^3.

Il y a quatre unités $Ba_2Cu(PO_3)_6$ par maille. Le tableau donne le dépouillement du diagramme de poudre de ce composé. Les intensités indiquées sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

Laboratoire des Rayons X,
C. N. R. S.,
B. P. n° 166, *Centre de Tri,*
38042 *Grenoble Cedex,*
Isère.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de la réaction entre le bromure de sec-butylmagnésium ou le bromure de crotylmagnésium et quelques bases de Schiff.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Moreau** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

Les bases de Schiff du type C_6H_5—CH=N—R, opposées au bromure de sec-butylmagnésium, conduisent à un mélange des deux amines secondaires diastéréo-isomères attendues; ces deux isomères sont obtenus en quantité sensiblement égales quel que soit R dans les exemples étudiés.

Par contre, la stéréochimie de l'addition du bromure de crotylmagnésium sur ces mêmes bases de Schiff est sensible à la nature du groupe R, la proportion de l'isomère thréo augmentant avec l'encombrement de ce groupe R.

On sait que l'action des organométalliques sur les aldimines conduit principalement aux amines secondaires correspondantes; la bibliographie est détaillée dans [1].

Ce travail s'insère dans le cadre de l'étude de la stéréochimie de la réaction entre une base de Schiff et un organométallique, étude déjà abordée en série allénique [2]; nous décrivons ici l'action des organomagnésiens, préparés dans l'éther à partir du bromo-2 butane ou du bromure de crotyle, sur les aldimines du type C_6H_5—CH=N—R.

1° Il s'avère que les condensations effectuées avec l'organomagnésien dérivé du bromo-2 butane ne sont pas stéréosélectives; les deux diastéréo-isomères **1** et **2** sont obtenus en quantité sensiblement égales.

```
        H      H                          H      H
        ∇      ∇                          ∇      ∇
C6H5----C------C----CH3         C6H5----C------C----C2H5
        Δ      Δ                          Δ      Δ
     R-NH     C2H5                     R-NH     CH3
```

1 : érythro — **2** : thréo

Ce résultat est comparable à celui obtenu par Felkin et coll. qui n'observent pratiquement pas de stéréosélectivité lors des réactions entre aldéhydes et réactifs de Grignard saturés [3].

2° Le bromure de crotylmagnésium donne essentiellement les deux amines secondaires ramifiées **3** et **4**.

```
        H      H                          H      H
        ∇      ∇                          ∇      ∇
C6H5----C------C----CH3         C6H5----C------C----CH=CH2
        Δ      Δ                          Δ      Δ
     R-NH     CH=CH2                   R-NH     CH3
```

3 : érythro — **4** : thréo

Les proportions de ces dernières dans le mélange dépendent essentiellement de la nature du groupe R; pour R = Me, l'isomère érythro est légè-

TABLEAU

R	(a) Rdt (%)	(a) Thréo (% dans le mélange)	(b) Rdt (%)	(b) Thréo (% dans le mélange)
CH_3	44	46	69	36
C_2H_5	35	43	66	59
$(CH_3)_2CH$	Ne réagit pas		66	62
$(CH_3)_2CH—CH_2$	34	45	65	72
C_6H_5	16	57	48	53

(a) $C_6H_5—CH(NH—R)—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$; (b) $C_6H_5—CH(NH—R)—CH(CH_3)—CH=CH_2$.

rement prépondérant; ce n'est plus le cas lorsque l'encombrement de R augmente et l'isomère thréo devient alors le plus abondant. Étant donné que le magnésien crotylique est un mélange des formes *cis* et *trans* ([4]), il nous est difficile actuellement de proposer un ou plusieurs états de transition expliquant ces condensations.

Il faut noter que les réactions entre un aldéhyde R'—CHO et les organométalliques allyliques présentent une faible stéréosélectivité, comparable à celle que nous observons, pour R' petit [([3]), ([4]), ([5])]. Par contre, dans le cas des organométalliques alléniques, l'isomère thréo est toujours obtenu de façon prépondérante, que le réactif antagoniste soit un aldéhyde ([6]), ou une base de Schiff ([2]).

Les amines **1**, **2**, **3** et **4** ont été identifiées par comparaison de leur spectre de RMN avec les spectres d'échantillons authentiques; ceux-ci résultent respectivement de l'hydrogénation et de la semi-hydrogénation des amines β-acétyléniques $C_6H_6—CH (NHR) CH (CH_3) C\equiv CH$ dont nous avons établi les structures précédemment ([2]). Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

Nous étudions actuellement l'influence de divers facteurs (solvant, nature du métal, nature de l'organométallique, etc. sur la stéréochimie de ces réactions.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

([1]) J.-L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3071.

([2]) (*a*) J.-L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2015; (*b*) J.-L. MOREAU et M. GAUDEMAR, Communication orale aux Journées de Chimie organique, Orsay, septembre 1972.

([3]) H. FELKIN, Y. GAULT et G. ROUSSI, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 3761.

([4]) B. GROSS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3605.

([5]) D. ABENHAÏM, E. HENRY-BASCH et P. FRÉON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4043.

([6]) M. KARILA, M.-L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 342.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Synthèse organométallique,
Bât. F,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Vaporisation en atmosphère contrôlée des oxydes de lanthanides liquides. Étude des phases obtenues par trempe des vapeurs.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Coutures**, Mme **Juliette Coutures**, MM. **René Renard** et **Gilbert Benezech**, présentée par M. Georges Chaudron.

De nombreuses études (1) ont été consacrées au polymorphisme des sesquioxydes de lanthanides, elles ont permis de mettre en évidence plusieurs formes cristallines : A et H hexagonales, B monoclinique, C et X cubiques. Les domaines d'existence, à une température donnée, de ces formes cristallines, évoluant au fur et à mesure que l'on parcourt la série de La_2O_3 à Lu_2O_3. Dans le même esprit, divers travaux ont été effectués pour maintenir à température ambiante les espèces cristallines existantes à haute température. Il s'agit essentiellement de méthodes faisant appel soit à la trempe, soit à des additions de petites quantités d'oxydes étrangers [(2), (3)], entrant en solution solide dans les oxydes de terre rare. En ce qui concerne les études par trempe Hoekstra (4) et Sawyer (5) ont montré que les différents sesquioxydes des terres yttriques pouvaient être obtenus sous forme monoclinique par action d'une très forte pression (10 à 60 kbars) la température étant comprise entre 550 et 1000°C. La pression nécessaire pour la réalisation de la transformation C → B est d'autant plus élevée que l'oxyde considéré est plus avancé dans la série des terres rares (environ 15 kbars pour Ho_2O_3 et 35 kbars pour Lu_2O_3 à 1000°C). On notera également que ces transformations présentent un caractère réversible.

La trempe des vapeurs issues d'un oxyde liquide (ou solide), porté à très haute température, peut également conduire à l'obtention à l'ambiante de phases stables à haute température. C'est cette méthode que nous avons exploitée en examinant également l'influence de l'atmosphère de vaporisation sur la nature et les caractéristiques des phases présentes dans les condensats obtenus.

L'appareillage utilisé, déjà décrit (6), est adapté à un four solaire à axe vertical de 2 kW (distance focale : 0,85 m; diamètre du miroir parabolique : 2 m; diamètre de la tache focale : 9 mm). Le produit à étudier préalablement fondu sous forme de pastille de 500 mg et pesé, est placé sur une platine réfrigérée surélevée par rapport à une plaque cylindrique

de faible épaisseur. Sur cette plaque et entourant la platine vient s'adapter un ballon « pyrex » de 5 l, une bride de serrage assurant l'étanchéité de l'enceinte au vide et à la pression. Un ensemble de pompage permet de réaliser un vide primaire dans la capacité, il est également possible d'opérer, soit sous balayage gazeux quelconque (régime dynamique), soit en régime statique (pression variable jusqu'à 760 mm de mercure). Dans un premier

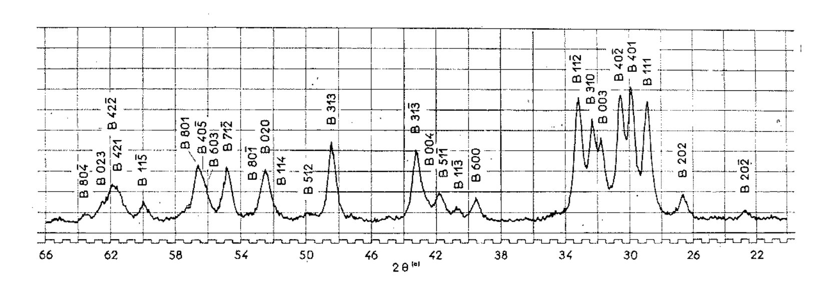


Fig. 1. — Diffractogramme (Cu K_α) du condensat obtenu par distillation de Y_2O_3 liquide sous hydrogène.

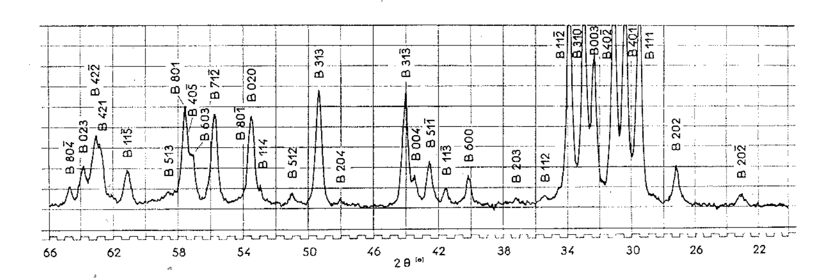


Fig. 2. — Diffractogramme (Cu K_α) du condensat obtenu par distillation de Yb_2O_3 liquide sous azote.

stade, on a procédé à la distillation sous pression atmosphérique d'hydrogène, d'argon et d'azote des différents oxydes des terres yttriques, en recuillant les vapeurs déposées sur le ballon.

L'examen aux rayons X, à température ambiante, des phases obtenues par trempe des vapeurs montre que tous les oxydes de lanthanides examinés ($Gd_2O_3 \rightarrow Lu_2O_3 + Y_2O_3$) sont obtenus sous forme monoclinique B. A titre d'exemple les figures 1 et 2 représentent les diffractogrammes obtenus pour Y_2O_3 liquide distillé sous H_2 (*fig.* 1) et pour Yb_2O_3 liquide distillé sous N_2 (*fig.* 2).

En ce qui concerne les distillations sous pression normale d'hydrogène, on remarque que les produits obtenus par trempe des vapeurs sont mieux cristallisés pour les oxydes de fin de série yttrique que pour ceux du début. L'examen des pastilles après traitement (distillation du sesquioxyde

TABLEAU I

Ln_2O_3	Perte de poids par vaporisation (traitement de 10 mn)	O/Ln
Gd_2O_3	0,014	$1,469_5$
Dy_2O_3	0,012	$1,482_0$
Ho_2O_3	0,007	$1,487_5$
Er_2O_3	0,004	$1,488_5$
Y_2O_3	0,003	$1,485_0$

liquide sous hydrogène pendant 10 mn), montre que les pertes de poids par vaporisation et l'écart à la stoechiométrie déterminé par microthermogravimétrie sont plus importantes en fin de série comme le montre le tableau I.

En outre, les distillats obtenus sous azote ou sous argon sont mieux cristallisés que ceux obtenus sous hydrogène, les écarts à la stoechiométrie des pastilles sont également plus faibles.

TABLEAU II

Ln_2O_3	Références	a	b	c	β
Gd_2O_3	Hoekstra	14,08	2,571	$8,76_4$	100,03
	Distillation H_2	14,08	$3,57_4$	8,731	100,01
	» N_2	14,09	3,572	$8,76_8$	100,03
Tb_2O_3	Hoekstra	14,04	3,541	8,725	100,06
	Distillation H_2	Produit mal cristallisé			
	» N_2	14,04	3,525	8,707	100,17
Dy_2O_3	Hoekstra	13,97	3,519	8,661	100,00
	Distillation H_2	13,93	3,520	8,631	100,20
	» N_2	13,94	3,520	8,656	100,25
Ho_2O_3	Hoekstra	13,90	3,492	$8,59_2$	99,98
	Distillation H_2	13,89	$3,48_6$	8,621	100,16
	» N_2	13,89	3,488	8,603	100,03
Er_2O_3	Hoekstra	13,87	3,470	8,555	100,17
	Distillation H_2	13,87	$3,46_7$	8,542	100,05
	» N_2	13,87	3,468	8,563	100,14
Tm_2O_3	Hoekstra	13,81	3,447	8,505	100,10
	Distillation H_2	13,78	3,449	$8,49_4$	100,18
	» N_2	13,79	3,445	8,490	100,26
Yb_2O_3	Hoekstra	13,73	3,425	8,452	100,17
	Distillation H_2	Dépôt biphasé (B + C)			
	» N_2	13,72	3,428	8,437	100,18
Lu_2O_3	Hoekstra	13,70	3,410	8,425	100,22
	Distillation H_2	13,52	3,387	8,289	100,24
	» N_2	Distillation trop faible			
Y_2O_3	Hoekstra	13,91	$3,48_3$	$8,59_3$	100,15
	Distillation H_2	13,90	$3,48_9$	$8,90_1$	100,06
	» N_2	13,90	$3,48_5$	$8,59_8$	100,11

A partir des différents diffractogrammes, nous avons calculé les paramètres *a*, *b*, *c* et β de la maille monoclinique B, qui appartient au groupe spatial C 2/*m*. Nos résultats obtenus sous hydrogène et sous azote, ainsi que ceux d'Hoekstra [4] sont rassemblés tableau II.

On notera, à l'examen du tableau précédent, le bon accord existant entre nos résultats, et plus particulièrement ceux obtenus sous azote, et ceux de Hoekstra. Cet accord est remarquable si l'on tient compte du fait que la densité apparente des produits obtenus par trempe de vapeurs est très faible, alors qu'Hoekstra travaille sur des échantillons très denses puisque soumis à un traitement de haute pression. Ces résultats ont été également confirmés pour les oxydes distillés sous argon.

En conclusion, la méthode proposée ici permet, par trempe de vapeur, d'obtenir à température ambiante des formes cristallines qui ne peuvent être obtenues par simple action de la température sur le solide. Elle rend donc possible l'étude de certaines de leurs propriétés comme par exemple les propriétés optiques.

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) M. Foëx et J. P. Traverse, *Rev. inter. Htes Temp. et Réfr.*, 3, 1966, p. 429.
(2) M. Foëx, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 88, 1965, p. 521.
(3) F. Queyroux, *Rev. inter. Htes Temp. et Réfr.*, 2, 1965, p. 307.
(4) H. R. Hoekstra, *Inorganic Chemistry*, 5, 1966, p. 754.
(5) J. O. Sawyer, B. G. Hyde et Le Roy Eyring, *Inorganic Chemistry*, 4, 1965, p. 426.
(6) J. P. Coutures, *Thèse*, Bordeaux, janvier 1971.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires
du C. N. R. S.,
B. P. n° 5,
66120 *Font-Romeu*,
Pyrénées-Orientales.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique de l'activité catalytique des trioxydes de tungstène sous-stœchiométriques.* Note (*) de M[lle] **Anne-Marie Alquié** et M. **Claude Lamy**, présentée par M. Georges Champetier.

La raie de résonance mise en évidence dans les oxydes WO_{3-x} est reliée à leur sous-stœchiométrie. De plus, la modification des paramètres des spectres avec l'adsorption de l'hydrogène ou de l'oxygène permet d'écrire un schéma d'interaction de ces gaz avec la surface.

Le trioxyde de tungstène WO_3 et ses dérivés sous-stœchiométriques WO_{3-x} (x variant de 0 à 1) possèdent des propriétés catalytiques intéressantes pour les réactions d'oxydoréduction ([1]). L'effet catalytique des oxydes des métaux de transition est souvent associé à l'existence de centres paramagnétiques divers (ions métalliques, lacunes d'oxygène, électrons de conduction, etc.). Aussi une méthode d'étude de choix de ces composés est-elle la résonance paramagnétique électronique (RPE) ([2]). Une seule étude signale l'existence de signaux RPE pour des oxydes WO_3 réduits sous vide à 550°C ([3]).

L'objet de cette Note est de présenter des premiers résultats expérimentaux concernant l'étude par RPE de poudres d'oxyde de tungstène WO_{3-x}, en vue de leur utilisation comme catalyseur électrochimique des réactions d'oxydoréduction.

Les trois oxydes utilisés ($WO_{2,9998}$, $WO_{2,9940}$, $WO_{2,9900}$) sont préparés par J. F. Marucco à partir de trioxyde de tungstène en équilibre avec une phase gazeuse réductrice (CO-CO_2) à 1000°C ([4]). La composition de l'oxyde ainsi fabriqué est connue avec une précision de 10^{-4}. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, les poudres ont subi un traitement préalable sous vide (pression de 10^{-6} Torr) à 450°C pendant une dizaine d'heures. Ce prétraitement est indispensable pour avoir un signal RPE car il élimine tous les gaz adsorbés (vapeur d'eau, oxygène de l'air, etc.).

Les mesures de RPE sont effectuées avec un spectromètre « Varian E 3 » à la température ambiante. Les échantillons sont étudiés, soit dans le tube de quartz scellé sous vide ayant servi au prétraitement, soit sous forme d'électrode plane en contact avec les différents gaz (Ar, H_2, O_2) dans une cellule électrochimique adaptée à la cavité résonnante ([5]). Les électrodes, réalisées avec la poudre d'oxyde pressée sur une grille de tantale, sont placées dans le plan de symétrie de la cavité où le champ électrique oscillant est nul, ce qui permet de faire les mesures RPE, même pour les échantillons conducteurs (notamment $WO_{2,9900}$).

Les trois oxydes utilisés ont un comportement semblable. Ils donnent tous une raie de résonance assez étroite (largeur pic à pic ΔH inférieure à 10 G), centrée autour du point $g = 2$, et très légèrement dissymétrique (*fig.* 1). L'adsorption de différents gaz (Ar, H_2, O_2) modifie en général les paramètres de la raie (temps de relaxation, facteur g, intensité, etc.).

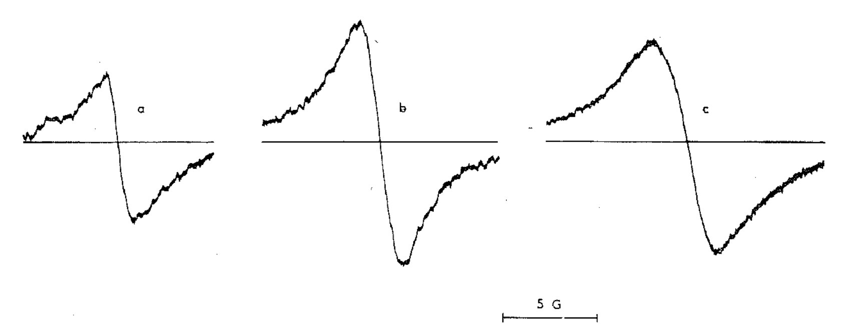


Fig. 1. — Spectres RPE des oxydes de tungstène à température ambiante sous atmosphère d'argon : (*a*) $WO_{2,9998}$; (*b*) $WO_{2,9940}$; (*c*) $WO_{2,9900}$.

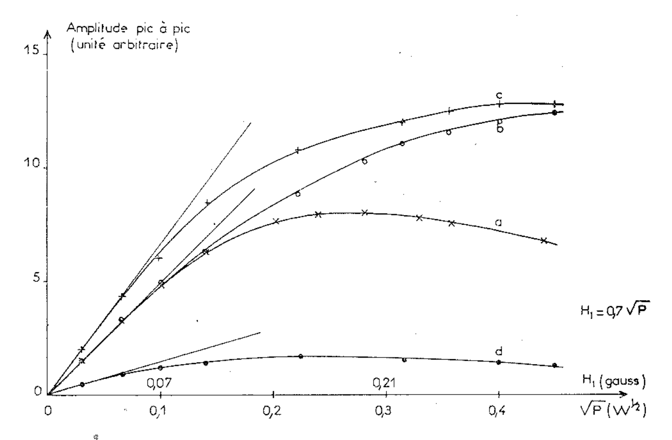


Fig. 2. — Courbes de saturation de l'oxyde $WO_{2,9940}$:
(*a*) sous vide de 10^{-6} Torr; (*b*) sous argon; (*c*) sous hydrogène; (*d*) sous oxygène.

ce qui se traduit par une modification des courbes de saturation (*fig.* 2). L'adsorption d'hydrogène augmente l'intensité du spectre, tandis que celle de l'oxygène la diminue. Ces variations se produisent d'une manière réversible.

Les caractéristiques des spectres sont analysées selon les méthodes usuelles [(6), (7)]. Les raies ont souvent une forme voisine d'une lorentzienne, légèrement déformée par la conductivité des échantillons. Le facteur g est obtenu par comparaison avec les « pitchs » de $g = 2{,}0028$ ou avec MnS de $g_{ref} = 2{,}0054$. Le nombre de centres N est calculé à partir de la

TABLEAU

Paramètres des spectres RPE des oxydes de tungstène

Composé étudié	Conditions de mesures	ΔH (G)	*a* (*)	T_1 (**) (10^{-7} s)	T_2 (**) (10^{-8} s)	*g*	N_c ($10^{15}/cm^3$)
$WO_{2,9998}$...	Vide		pas de raie		–	–	–
	Ar	1,25	non mesurable	1,1	5,4	2,0029	0,025
	H_2	1,25	»	1,0	5,1	2,0027	0,027
	O_2		la raie disparaît		–	–	–
$WO_{2,9940}$...	Vide	0,74	1,15	D = 4,1; I = 1,4	D = 8,7; I = 13	2,0027	1,0
	Ar	2,3	non mesurable	4,9	3,0	2,0020	0,8
	H_2	2,8	»	9,2	2,6	2,0023	1,5
	O_2	2,1	0,4	D = 3,1; I = 8,5	D = 3,2; I = 1,1	2,0026	0,2
$WO_{2,9900}$...	Vide	4,6	0,08	D = 4,9; I = 1,3	D = 1,5; I = 2,0	2,0023	1,8
	Ar	3,3	non mesurable	8,2	2,0	2,0029	1,6
	H_2	10,0	»	22	0,7	2,0031	65
	O_2	4,0	»	4,5	1,6	2,0031	1,1

(*) Paramètre d'inhomogénéité.

(**) D : détermination par la théorie de Dyson; I : détermination par la théorie de saturation inhomogène.

relation $N = k_0 \, h \, (\Delta H)^2$ où $k_0 \approx 10^{14}$ $cm^{-1}.G^{-2}$ (pour des conditions standards d'enregistrement) est une constante d'étalonnage, h l'amplitude du signal, et ΔH sa largeur pic à pic. Les temps de relaxation T_1 et T_2 sont déterminés, soit par la théorie de Dyson [6] pour les raies peu saturables, soit par la théorie des raies inhomogènes [7] pour les raies symétriques et saturables. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau, où il apparait des relations quasi linéaires entre certains paramètres du spectre (N, ΔH, T_1) et le degré de sous-stœchiométrie x. Il est alors raisonnable d'attribuer l'origine des centres paramagnétiques aux lacunes d'oxygène des composés sous-stœchiométriques. De plus, l'examen des paramètres du spectre suggère que les raies proviennent d'électrons délocalisés dans le solide. Cet essai d'interprétation permet d'avancer quelques hypothèses sur le mécanisme d'adsorption des gaz étudiés (H_2, O_2). Ces gaz peuvent s'adsorber, soit physiquement sans transfert de charge (I), soit chimiquement avec transfert de charge (II) :

$$(I) \left\{ \begin{array}{l} H_2 \text{ (gaz)} \rightleftharpoons H_{2\,\text{adsorbé}} \\ O_2 \text{ (gaz)} \rightleftharpoons O_{2\,\text{adsorbé}} \end{array} \right. \qquad (II) \left\{ \begin{array}{l} H_2 \text{ (gaz)} \rightleftharpoons 2\,H^+_{\text{adsorbé}} + 2\,e^- \\ O_2 \text{ (gaz)} + e^- \rightleftharpoons O^-_{2\,\text{adsorbé}} \end{array} \right.$$

Pour les réactions (I), le nombre de centres paramagnétiques reste constant, et les temps de relaxation varient, tandis que pour (II) le nombre de centres varie.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption se fait principalement selon les réactions (II) et cela d'autant plus facilement que x est plus grand (l'adsorption d'hydrogène sur $WO_{2,9998}$ est très faible). La forte variation avec l'adsorption de l'hydrogène du nombre de centres dans $WO_{2,9900}$ peut s'expliquer par une pénétration des protons dans le réseau de l'oxyde (formation possible de bronze à l'hydrogène), puisque la variation du nombre de centres est d'un ordre de grandeur supérieure au nombre de protons adsorbés en une monocouche (de l'ordre de $10^{15}/cm^2$). Pour l'oxygène, au contraire, la forme adsorbée est certainement O_2^-, car il n'y a pas pénétration d'ion $O^=$ dans le réseau (la diminution du nombre de centres est inférieure à $10^{15}/cm^2$).

En conclusion, l'adsorption dissociative de l'hydrogène sous forme de protons est plus importante et plus réversible pour les composés à forte sous-stœchiométrie, et l'adsorption de l'oxygène sous forme O_2^- est déjà importante et réversible pour x faible.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) V. M. Belousov et A. V. Gershingorina, *Proceedings of the Fourth International Congress on catalysis*, Moscou, 1968, p. 406; O. V. Krylov, E. A. Fokina, *Ibid.*, p. 1166.

(2) R. J. Kokes, dans *Experimental Methods in Catalytic Research*, édité par R. B. Anderson, Academic Press, New York, 1968, p. 436.

(3) F. Trifiro, A. Nucciotti, E. R. Mognaschi et G. Lanzi, *Rend. Sc. fis. mat. e. nat*, Lincei, 48, 1970, p. 358.

(4) J. F. Marucco, P. Gerdanian et M. Dodé, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 674.

(5) M. Bonnemay et C. Lamy. *J. Electroanal. Chem.*, 32, 1971, p. 183.

(6) C. Lamy et P. Malaterre, *Surf. Sci.*, 22, 1970, p. 325.

(7) G. Alquié, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1967, n° T 23220.

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la vapeur d'eau sur la thermolyse du diphosphate diacide de sodium.* Note (*) de Mlle **Armelle de Sallier Dupin** et M. **Pierre Dugleux**, présentée par M. Paul Laffitte.

Suivant que la pression de vapeur est élevée ou faible, l'eau exerce une influence inhibitrice ou promotrice sur la thermolyse de $Na_2H_2P_2O_7$ et entraîne des modifications dans la nature ou les proportions des phosphates condensés formés.

La thermolyse du diphosphate de sodium dont nous poursuivons l'étude [(1), (2)] est représentée globalement par

$$(R) \qquad n\, Na_2H_2P_2O_7 \rightleftharpoons 2\,(NaPO_3)_n + n\, H_2O$$

et donne lieu à des réactions d'équilibre (3). Elle dépend de plusieurs paramètres en particulier de l'origine du diphosphate initial — qui peut exister sous différentes formes (4) — et de l'atmosphère. A température donnée et compte tenu de l'incidence de la conductivité thermique du gaz ambiant, la décomposition est, en général, plus rapide en présence d'air que sous vide; l'air ne pouvant, *a priori*, influencer le déroulement de la réaction qu'en ralentissant la diffusion de la vapeur d'eau formée, l'effet promoteur est imputable à l'eau.

Il est connu que la décomposition du diphosphate de sodium en atmosphère humide conduit au polyphosphate II en chaînes [(5), (6), (7)] mais, à notre connaissance, il n'existe aucune étude systématique de l'action de la vapeur d'eau sur cette thermolyse. C'est pourquoi nous l'avons entreprise en utilisant l'appareil déjà décrit (8) qui permet d'effectuer l'analyse thermogravimétrique sous une pression constante p de vapeur d'eau en l'absence de tout autre gaz; cette condition est essentielle pour éviter qu'au niveau du volume de poudre la pression partielle d'eau ne varie, dans l'espace et dans le temps, en fonction soit de la vitesse de la réaction, soit de la géométrie de l'échantillon. Quant à l'influence éventuelle de la vapeur d'eau sur le diphosphate initial, nous avons vérifié qu'il n'y a pas hydrolyse.

Considérons d'abord l'évolution du diphosphate sous sa forme α classique.

Lorsque p est élevée, 480 Torr par exemple, le seuil de décomposition est situé à température plus haute que sous vide par suite du déplacement de l'équilibre (R); la figure 1 représente les thermogrammes obtenus sous vide et sous vapeur d'eau (p = 480 et 766 Torr), la température croissant linéairement de 12,6°C/h. Les produits formés sont :

— sous vide, le trimétaphosphate I (cyclique) accompagné d'un peu de polyphosphate en chaînes III;

— sous vapeur d'eau, le polyphosphate II.

Le déplacement de l'équilibre devient de moins en moins important quand p diminue et, à partir d'une pression p_l un autre phénomène apparaît : l'influence de la vapeur d'eau devient promotrice. L'examen des courbes représentant la variation de masse Δm (ou l'avancement réactionnel λ) en fonction du temps t à une température θ donnée (*fig.* 2 et 3) montre que :

a. p_l dépend de la température θ de réaction. En effet, pour $p = 80$ Torr par exemple, l'eau a une action inhibitrice à 280°C et promotrice à 304°C (courbes A et C, D et G);

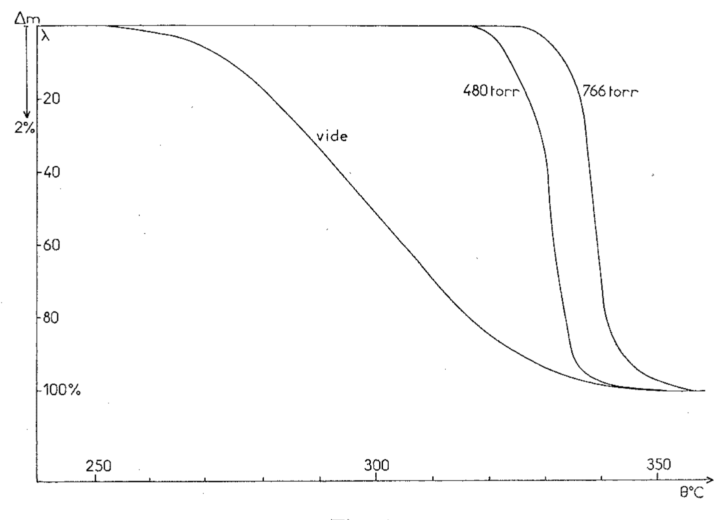


Fig. 1

b. l'effet promoteur, important pour des valeurs de p voisines de la pression partielle de l'eau dans l'air ambiant, est encore notable à des pressions de l'ordre du Torr (courbes B, F et E);

c. une augmentation de p en cours de réaction provoque un accroissement de la vitesse (courbe E, p est portée de 2 à 10 Torr au bout de 22 h).

La pression de vapeur d'eau influe également sur la nature des phosphates condensés formés. Ainsi pour une pression égale à 80 Torr, on recueille, suivant que l'action de l'eau est inhibitrice ou promotrice, le polyphosphate en chaînes II ou le mélange des polyphosphates II et III sans trimétaphosphate I (*cf.* tableau); les produits ont été identifiés par leurs spectres de diffraction X et d'absorption infrarouge. Pour des pressions voisines de 10 Torr et dans l'intervalle de températures considéré on constate la formation préférentielle de trimétaphosphate. On pouvait se demander *a priori* si la formation de polyphosphate II, déjà signalée lors des thermolyses du diphosphate en atmosphère humide, était due à la pression élevée de vapeur d'eau ou au décalage du seuil de température de décomposition de $Na_2H_2P_2O_7$; le fait que, à 280°C sous $p = 80$ Torr,

on recueille uniquement du polyphosphate II met en évidence la formation préférentielle de ce polyphosphate en présence d'eau, même à des températures relativement basses (le diphosphate commence à se décomposer sous vide à 250°C). Le cours de la réaction étant modifié par la présence d'eau, particulièrement à température élevée — $\theta > 300°C$ environ — (obser-

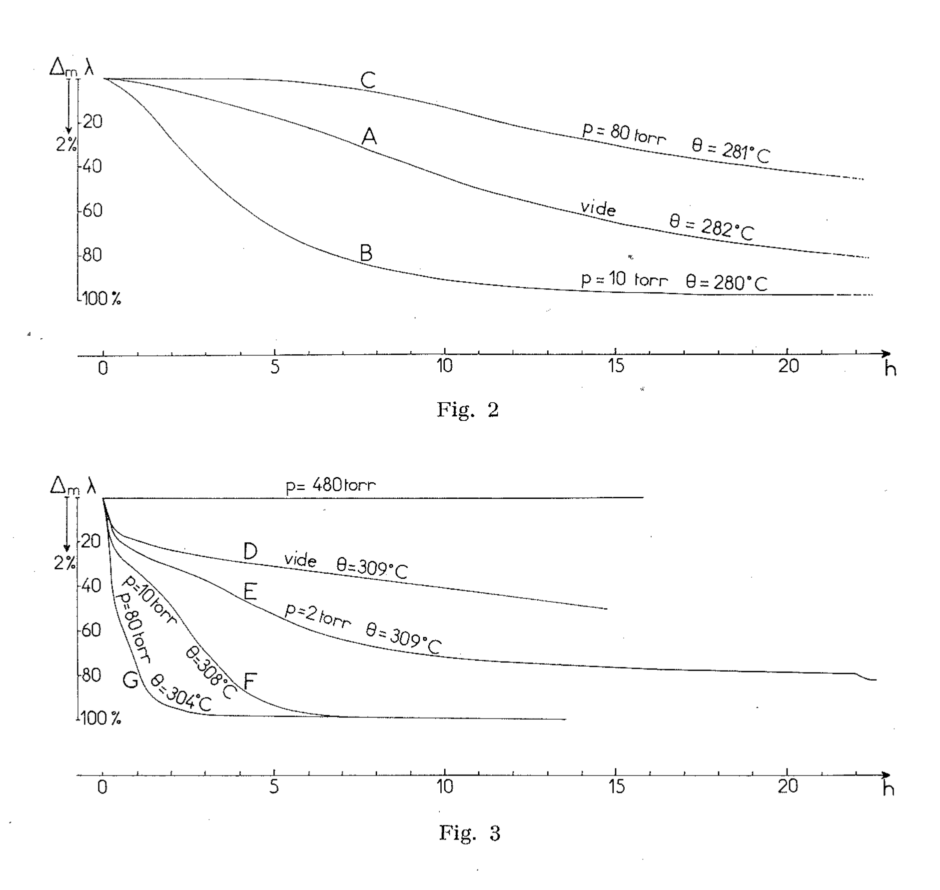


Fig. 2

Fig. 3

vation à l'origine d'une étude en cours), il serait inutile de chercher pour chaque valeur de θ, une pression p pour laquelle les influences inhibitrice et promotrice de l'eau se compensant, il y aurait quasi-identité entre les thermogrammes déterminés sous vide et en présence d'eau.

La thermolyse du diphosphate $Na_2H_2P_2O_7$ β est également influencée par la présence de vapeur d'eau. Pour une pression élevée (480 Torr), il y a toujours effet inhibiteur et formation de polyphosphate II; lorsque p décroît, l'action de l'eau devient promotrice.

Un point particulier caractérise la thermolyse de $Na_2H_2P_2O_7$ β [obtenu suivant le mode opératoire déjà indiqué [1] à partir d'une solution de $Na_2H_2P_2O_7$ α] : la formation d'une phase amorphe transitoire que

nous avons mise en évidence ([2]) lors d'un chauffage isotherme sous vide à 280°C. Dans ces conditions, cette phase amorphe conduit au polyphosphate III; si elle est mise en présence d'eau sous faible pression (10 Torr) au cours de son évolution, on constate :

a. une brusque élévation de la vitesse de réaction;

b. la formation de trimétaphosphate I.

TABLEAU

p	θ (°C)	Durée de demi-décomp.	Produits recueillis	pour λ =
Vide.....	282	10 h	I + III	97 %
10 Torr...	280	4	I + III	100
80 » ...	281	22	Diphosphate α + II	67
Vide.....	309	12 h 30 mn	Diphosphate α + I + III + II	55
10 Torr...	308	2 15	I + III	100
80 »	304	0 20	III + II	100

En conclusion, l'eau exerce sur la thermolyse du diphosphate acide de sodium une influence qui varie avec la pression de vapeur : inhibitrice à pression élevée elle devient promotrice au-dessous d'une valeur limite dépendant de la température de réaction; l'effet est encore notable au voisinage de 1 Torr. Cette action ne se manifeste pas seulement par un accroissement de la vitesse mais aussi par un changement du cours de la réaction entraînant des modifications dans la nature ou les proportions des phosphates condensés formés. L'importance de ce changement varie en fonction de la température, son étude fera l'objet d'une prochaine Note.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

([1]) A. DE SALLIER DUPIN, B. HOGNON et A. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 290.

([2]) A. DE SALLIER DUPIN, B. HOGNON et A. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1491.

([3]) KIEHL et WALLACE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 382.

([4]) A. BOULLÉ et C. MORIN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1928.

([5]) A. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 915.

([6]) E. THILO, *Advances in inorganic and radiochemistry*, New York Academic Press, 4, 1962.

([7]) J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its compounds*, New York, Interscience Publishers, 1958, p. 668.

([8]) P. DUGLEUX et A. DE SALLIER DUPIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 144.

Laboratoire de Chimie
de l'École de Mines,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75006 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Examen au microscope électronique de la structure poreuse d'une zéolithe de type* L. Note (*) de M. **Roger Frety**, Mlles **Danielle Ballivet**, **Denise Barthomeuf** et M. **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude par microscopie électronique de particules d'une zéolithe L ou de leur réplique a permis de préciser l'aspect général des grains qui se présentent sous forme de cylindres légèrement déformés et de dimensions très variables. L'examen direct de petites particules fait apparaître pour des grossissements supérieurs à 100 000 deux types d'images selon que les particules sont regardées perpendiculairement à l'axe du cylindre ou parallèlement à celui-ci. A partir de ces images il a été possible de retrouver des éléments de structure de la zéolithe L.

De récents travaux concernant la structure de la zéolithe L, de formule $K_6Na_3(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}$, montrent que ce solide cristallise dans un système hexagonal ($a = 18{,}4$ Å, $c = 7{,}5$ Å) [(1), (2)]. L'édifice zéolithique résultant est caractérisé par l'existence de trois familles de canaux rectilignes. Dirigés parallèlement à l'axe c, de larges canaux de diamètre 7,5 Å composent la première famille. Les deux autres groupes, d'ouverture 1,5 Å, sont dirigés suivant les axes a_1 et a_2 de la maille. Un tel arrangement confère à ce solide d'intéressantes propriétés adsorbantes.

L'intérêt de la zéolithe L non seulement en adsorption mais aussi en catalyse nous a conduit à entreprendre la caractérisation de ses propriétés physicochimiques. Celle-ci a commencé par une étude morphologique d'un lot de zéolithe L, de formule $K_8Na_{0,15}(AlO_2)_{8,4}(SiO_2)_{27}$, fourni par « Union Carbide ». Le microscope électronique JEM 100 B de « JEOL Co. », équipé d'une platine goniométrique, a été utilisé. Son pouvoir de résolution théorique est voisin de 3,5 Å. Les solides étudiés, mis en suspension alcoolique, ont été dispersés aux ultrasons puis déposés sur une grille de cuivre recouverte d'un film de collodion.

La planche I (a) rend compte de l'allure générale des grains. Conformément aux observations d'autres auteurs [(2), (3)], il apparaît deux types de formes caractéristiques : des particules rectangulaires avec deux côtés opposés sensiblement rectilignes et des granules circulaires d'aspect floconneux. La taille de ces deux espèces peut varier de quelques centaines à quelques milliers d'angströms. Afin de préciser l'habitus des particules, des répliques au carbone ombrées au palladium sous une incidence de 30° ont été réalisées. Elles permettent de remarquer, planche I (b), qu'il n'existe qu'un seul type fondamental de particules constitué par des cylindres. Ainsi la pureté de l'échantillon étudié semble beaucoup plus grande que celle d'une zéolithe L étudiée par d'autres auteurs [(2), (3)] qui contenait de nombreuses particules de forme et de structure différentes.

Il nous a paru intéressant d'étudier sous de forts grossissements (environ 100 000) les plus petites des particules observées. Des examens

en transmission directe permettent d'obtenir deux types principaux d'images qui sont représentés sur la planche II.

Sur le cliché II (*a*), la forme grossièrement circulaire des grains peut être considérée comme la projection d'un cylindre sur un plan perpendiculaire à son axe. Il apparaît sur cette photographie trois familles de lignes faisant entre elles des angles de 60°. Si l'on considère la structure théorique représentée schématiquement sur la figure 1, il est possible d'assimiler la planche II (*a*) à la figure obtenue par projection de la structure réelle du solide sur un plan perpendiculaire à l'axe *c* (plan 001). Les taches claires

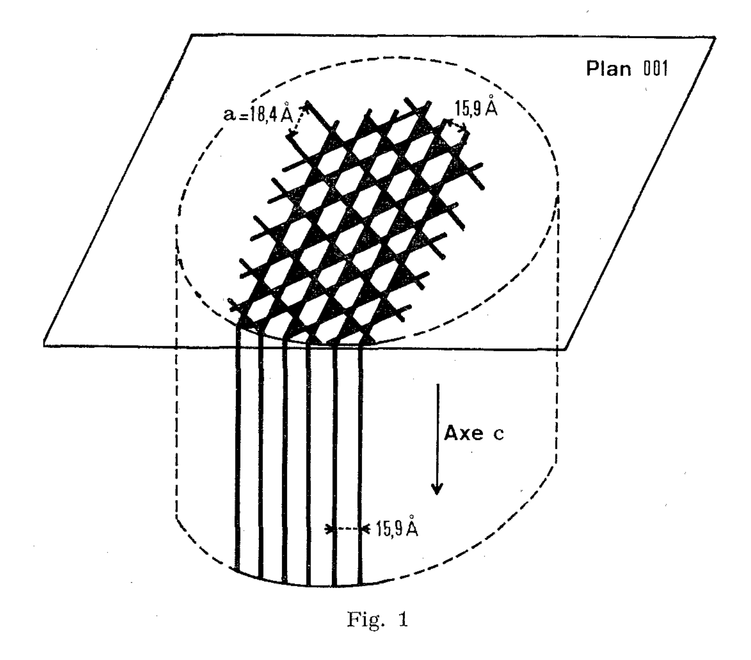
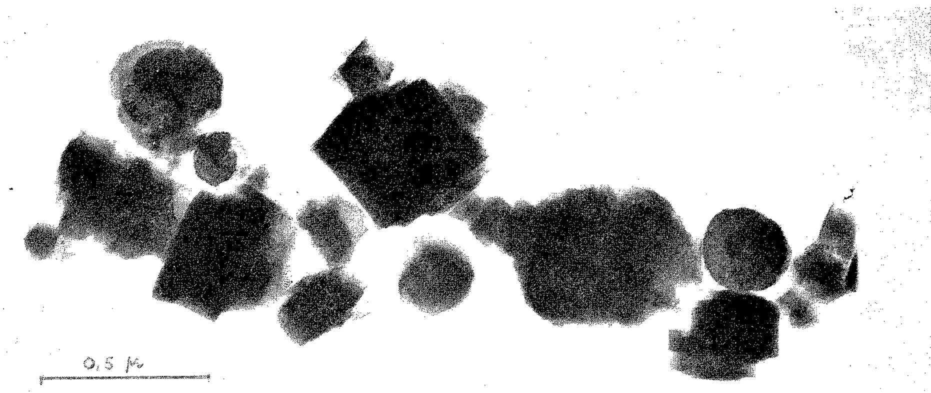


Fig. 1

de la planche II (*a*) sont alors une image des larges canaux du solide orientés selon la direction d'observation. Les régions sombres, de forte densité en atomes sont des plans perpendiculaires au plan de la figure. Ces régions dessinent le côté *a* de la maille. Les distances mesurées sur la planche II (*a*) ou d'autres similaires, donnent une valeur de *a* de 18,5 ± 1 Å, proche de la grandeur théorique 18,4 Å.

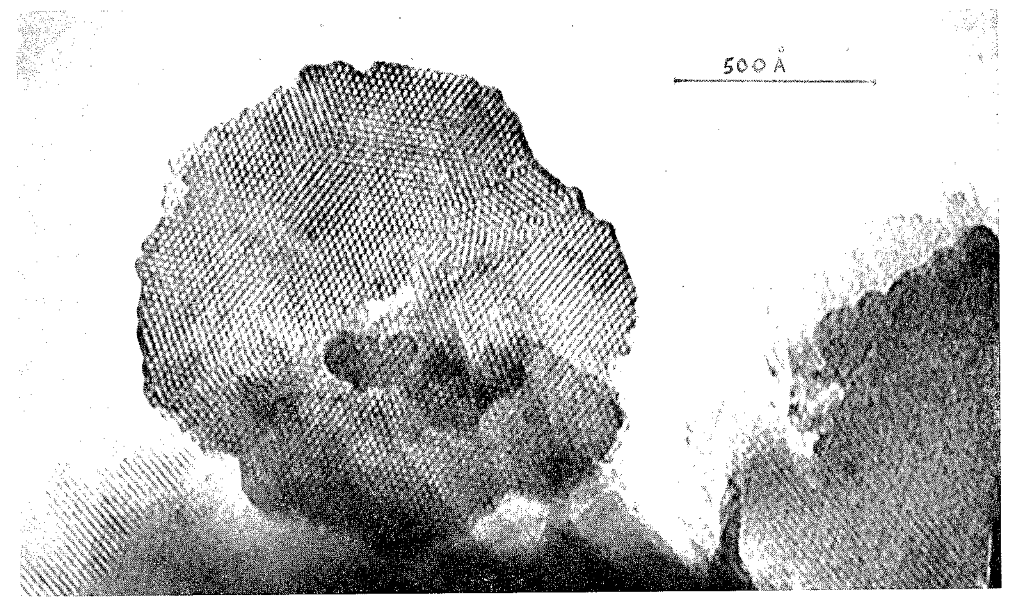
Les particules de forme rectangulaire, projection des cylindres sur un plan parallèle à l'axe *c*, montrent dans de nombreux cas une famille de traits pratiquement rectilignes, parallèles à l'un des côtés (planche II (*b*)). Les distances entre les traits sont égales à 16,5 ± 1 Å. Il n'a jamais été trouvé de lignes faisant entre elles des angles de 60°. La comparaison de la figure 1 et de la planche II (*b*) montre que la famille de traits visible sur la photographie II (*b*) est à relier à la trace des plans à forte densité en atomes, parallèles à l'axe *c*, et dont l'écartement théorique est de 15,9 Å.



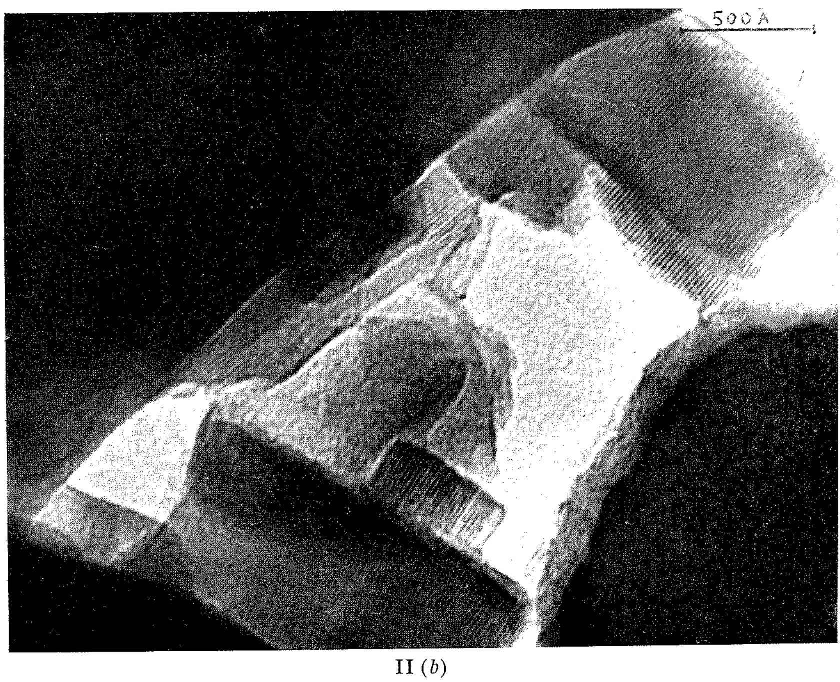
I (*a*)

1 μ

I (*b*)



II (*a*)



II (*b*)

L'intervention de moirés pour expliquer les images observées est très peu probable. D'une part, les grandeurs mesurées aussi bien linéaires qu'angulaires sont très reproductibles et ont été observées sur de nombreuses préparations; d'autre part, elles correspondent avec une précision acceptable aux données théoriques déterminées par cristalloraphie.

En conclusion, ces premiers résultats montrent que, en plus des renseignements morphologiques qu'elle apporte, la microscopie électronique permet de déterminer certains éléments de structure des petites particules orientées convenablement sous le faisceau électronique. De plus la porosité de la zéolithe L a pu être observée directement. Enfin le développement des plans dans tout le volume des grains montre que les particules observées sont monocristallines.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) R. M. Barrer et H. Villiger, *Z. Kristal*, 128, 1969, p. 352.
(2) I. S. Kerr, J. A. Gard, R. M. Barrer et I. M. Galabova, *Amer. Miner.*, 55, 1970, p. 441.
(3) D. W. Breck et E. M. Flanigen, *Mol. Sieves*, Soc. Chem. Ind., London, 1968, p. 47.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne, Rhône*
et
Université Claude Bernard,
Lyon-I,
Laboratoire de Chimie appliquée.
69100 *Villeurbanne, Rhône.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Oxydation superficielle de fibres de carbone étudiées par spectroscopie de photoélectrons.* Note (*) de MM. **Jean-Baptiste Donnet, Helmuth Dauksch,** Mmes **Jacqueline Escard** et **Christiane Winter,** transmise par M. Adolphe Pacault.

Nous avons étudié par spectroscopie de photoélectrons (E. S. C. A.) l'évolution des pics du carbone et de l'oxygène à la surface de fibres de carbone diversement oxydées, pour lesquelles nous avons déterminé par voie chimique les fonctions oxygénées fixées.

Les expériences ont porté sur des échantillons préparés à partir de deux types :

a. fibres de carbone, « Rigilor AC », obtenues par pyrolyse à 1100°C de fibres acryliques;

b. fibres de « graphite », « Rigilor AG », obtenues en portant les fibres précédentes à une température supérieure à 2 500°C.

Elles ont été soumises à deux procédés d'oxydation :

1° Oxydation dans HNO_3 à 68 % à l'ébullition, procédé particulièrement actif pour les carbones mal organisés ([1]).

2° Oxydation selon la méthode de Hummers et coll., qui aboutit à la formation d'oxyde graphitique avec les carbones bien organisés ([2]).

Tableau I

Oxydation nitrique

Fibres	Durée d'oxydation (h)	Perte en poids (%)
AC	24	32
	48	85
AG	24	0,1
	48	0,5

A. Oxydation des fibres de carbone. — L'oxydation nitrique est très rapide pour les fibres AC et beaucoup plus limitée pour les fibres AG. Les pertes en poids des échantillons oxydés sont portées dans le tableau I en fonction de la durée d'oxydation.

L'oxydation des carbones selon la méthode de Hummers procède d'un mécanisme d'insertion et conduit à la formation d'oxyde graphitique décelable sur les clichés de diffraction des rayons X par sa raie (002) corres-

pondant à un espacement interplan voisin de 7 Å. Dans le cas des fibres AG, on observe une importante formation d'oxyde graphitique qui se traduit par un gain de poids des échantillons soumis à des courtes durées d'oxydation. Les fibres AC par contre, sont oxydées sans formation d'oxydes lamellaires et subissent une perte de poids au cours de l'oxydation. Les variations de poids $\Delta p/p$ des échantillons au cours de l'oxydation ainsi que la teneur en oxyde graphitique des fibres AG sont portées dans le tableau II.

TABLEAU II

Oxydation par la méthode de Hummers

Fibres	Durée d'oxydation	$\Delta p/p$ (%)	Teneur en O. G. (mg/g)
AG	10 mn	+ 8	90
	40	+11	187
	120	+16,5	290
AC	4 h	— 2	–
	24	—13	–
	168 h	—20	–

TABLEAU III

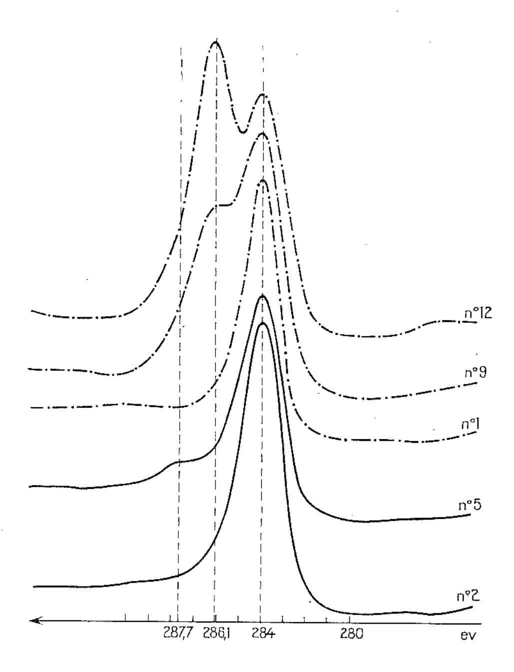
Dosage de fonction chimique

Fibres	Durée d'oxydation	Oxydation nitrique — Neutralisation par NaOH N/10 (µéquiv/g)	Oxydation nitrique — Neutralisation par C_2H_5ONa N/10 (µéquiv/g)	Oxydation par la méthode de Hummers — Neutralisation par NaOH N/10 (µéquiv/g)
AC	0	13	14	13
	24 h	145	–	90
AG	0	3	3	3
	10 mn	–	–	400
	1 h	–	–	1470
	24	3	18	–
	48 h	7	23	–

Les fonctions oxygénées créées lors de l'oxydation peuvent être dosées par des bases de force différente [4]. Les neutralisations effectuées par une solution de NaOH N/10 mettent en évidence la formation de fonctions acides essentiellement carboxyles et hydroxyles. Par ailleurs, les dosages effectués par l'éthylate de sodium N/10 sur les fibres oxydées par l'acide nitrique correspondent essentiellement à des fonctions $>C=O$. Le tableau III donne les résultats des dosages effectués sur les fibres étudiées.

B. Études des fibres de carbone par E. S. C. A. — Les fibres initiales et oxydées ont été étudiées en spectroscopie des photoélectrons à l'aide d'un appareil « Varian IEE 15 ».

Le pic 1 *s* de l'oxygène qui résulte à la fois de l'oxygène adsorbé et de l'oxygène de constitution garde la même position en énergie. Il est peu élargi et sensiblement symétrique, ce qui rend difficile une déconvolution destinée



à distinguer les deux effets. C'est déjà ce qui avait été observé par Evans, Thomas et coll. (5) dans le cas de l'oxyde graphitique.

La figure montre le spectre E. S. C. A. du carbone des fibres dégazées dans l'appareil pendant 30 mn. Les énergies de liaison sont portées en abscisses de droite à gauche; les ordonnées donnent les intensités des signaux. Les deux courbes inférieures sont relatives à la fibre « Rigilor AC », non graphitée; la courbe n° 2 se rapportant à la fibre vierge et la courbe n° 5 à la même fibre après oxydation nitrique. Deux des courbes supérieures concernent la fibre AG graphitée (n° 1, fibre vierge; n° 9, fibre oxydée par la méthode de Hummers). La courbe n° 12 est celle d'un oxyde graphitique.

On voit que l'oxydation fait apparaître un pic secondaire pour les deux types de fibres et les deux procédés d'oxydation. En outre, on observe que la position en énergie du pic secondaire dépend du mode d'oxydation : la méthode de Hummers fait apparaître un pic situé à la même énergie que celui de l'oxyde graphitique, alors que le pic résultant de l'oxydation nitrique est observé à une énergie de liaison supérieure.

Si l'on se réfère aux publications de Siegbahn et coll. ([6]), le pic du carbone de la cyclohexanehexone est déplacé de 3,5 eV vers les hautes énergies par rapport à celui du benzène. On peut donc raisonnablement attribuer l'épaulement très net observé sur la courbe n° 5 à un carbone du type C=O. De même, on peut rapprocher le déplacement de 2,1 eV que nous observons sur la courbe de l'oxyde graphitique et de la fibre n° 9 de la valeur de 1,9 eV donnée par Siegbahn pour le carbone du cyclohexanehexol.

Toutefois, en raison de la présence du carbone de pollution et de l'oxygène d'adsorption, une exploitation quantitative des intensités est malaisée. Cependant, il est à noter que l'intensité globale concernant chacun des deux éléments suit d'un échantillon à l'autre une évolution parallèle à celle des fonctions oxygénées dosées.

Compte tenu de ce qui précède, il semble qu'une analyse qualitative par E. S. C. A. permette de visualiser les résultats de l'oxydation effectuée sur des fibres en distinguant par l'énergie de liaison du carbone, le type de groupement oxygéné formé.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

([1]) J.-B. DONNET et J. SCHULTZ, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1070-1075.

([2]) W. S. HUMMERS, J. RICHARD et E. OFFEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958.

([3]) J.-B. DONNET et H. DAUKSCH, *A. C. S. Symp.*, Boston, avril 1972, *Proceedings* (sous presse); *Rev. Gén. Caout. Plast.* (sous presse); H. DAUKSCH, *Thèse C. U. H. R.*, Mulhouse, novembre 1972.

([4]) H. P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK et R. SAPPOCK, *Ang. Chemie*, 76, 1964, p. 742; *Les Carbones*, II, Masson, Paris, p. 475.

([5]) E. L. EVANS, J. M. THOMAS, H. P. BOEHM et H. MARSH, *Congrès de la Deutsche Keramische Gesellschaft, Carbon* 72, Baden-Baden, p. 49.

([6]) *Molecular spectroscopy by means of E. S. C. A.* III. *Carbon compounds*, Siegbahn et coll., U. U. I. P. 714, July 1970.

J.-B. D. et H. D. :
Centre de Recherches sur la Physicochimie des Surfaces solides,
68200 *Mulhouse, Haut-Rhin;*

J. E. : *I.R.C.H.A.,*
91710 *Vert-le-Petit, Essonne;*

C. W. : *I. S. E. A.,*
Centre Universitaire du Haut-Rhin,
68093 *Mulhouse-Cedex, Haut-Rhin.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des conductivités ioniques des oxydes non stœchiométriques, semi-conducteurs.* Note (*) de MM. **Daniel Balesdent** et **Jacques Dellacherie**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Ce travail expose une méthode originale de détermination de la conductivité ionique d'oxydes présentant une conductivité mixte, ionique et électronique; cette conductivité est déterminée en fonction de la pression d'oxygène, définissant la composition de l'oxyde étudié, par l'analyse de la courbe courant-tension d'une cellule fonctionnant à haute température et comprenant l'oxyde à étudier et un oxyde conducteur ionique parfait.

Un exemple d'application à la détermination de la conductivité ionique de l'oxyde de cuivre en fonction de sa composition est donné. Cette méthode est généralisable à d'autres solides ioniques que les oxydes.

Les composés ioniques, tels que les oxydes, présentent à l'état monocristallin de nombreux écarts à l'ordonnancement régulier; à l'équilibre, il subsiste des défauts ponctuels qui sont responsables de la mobilité observée des ions sous l'influence tant de potentiels électriques que de potentiels chimiques.

Inversement, la mobilité des ions fournit de précieux renseignements sur ces défauts. Avec de nombreux corps, notamment beaucoup d'oxydes, cette mobilité est souvent masquée par une conduction électronique beaucoup plus forte que la conduction ionique.

Une méthode préconisée par Hebb [1], puis Wagner [2] et expérimentée avec succès [3], permet de mesurer, dans certaines conditions, la conductivité ionique de composés présentant une forte conductivité électronique. Elle consiste à déterminer la courbe courant-tension avec une cellule constituée par la juxtaposition de l'échantillon du sel solide MO à étudier avec un échantillon solide d'halogénure MX du même métal conducteur ionique parfait, le tout étant entre deux électrodes du métal M. L'analyse de la courbe courant-tension fournit la conductivité ionique du conducteur mixte non stœchiométrique, en fonction de sa composition.

L'utilisation de cette méthode est limitée par différents facteurs : au métal du sel à étudier, doit correspondre un halogénure conducteur ionique pratiquement parfait — ceci est le cas du bromure cuivreux, entre 400 et 500°C, utilisable pour l'étude de l'oxyde cuivreux [3] —; les halogénures ne présentent une conductivité notable qu'à partir d'une certaine température mais étant souvent fusibles ou volatils, ils ne peuvent être utilisés que dans une plage de température très limitée — cette plage s'étend entre 400 et 500°C pour le bromure cuivreux —; la conductivité de l'halogénure ne doit pas être trop inférieure à la conductivité ionique de l'oxyde étudié.

PRINCIPE. — Nous préconisons une méthode nouvelle inspirée de la précédente, mais présentant beaucoup moins de limitations d'utilisation.

Nous déterminons la courbe courant-tension d'une cellule formée d'un empilement du métal M, de l'oxyde MO à étudier, d'un oxyde ZO électrolyte parfait conduisant par les ions O^{--}, de l'oxyde MO puis enfin du métal M :

$$+ \mathrm{M}(a) \ / \ \mathrm{MO}(a) \ / \ \mathrm{ZO} \ / \ \mathrm{MO}(c) \ / \ \mathrm{M}(c) -$$

Initialement, l'oxyde MO aussi bien en (*a*) qu'en (*c*) est en équilibre avec le métal. Lorsqu'on applique une tension aux bornes d'une telle cellule, on polarise le système de la manière suivante : les ions O^{--} de l'oxyde ZO migrent de MO (*c*) vers MO (*a*); il tend à se former un déficit en oxygène dans MO (*c*) au contact avec ZO, donc formation du métal M puisque MO déjà en équilibre avec M, ne peut plus perdre d'oxygène en restant sous une seule phase. L'oxyde MO (*c*) reste donc, dans sa totalité, en équilibre avec le métal M et sa conductivité totale (électronique et ionique) est responsable du passage du courant en son sein. De l'autre côté, il n'en est pas de même et l'arrivée des ions O^{--} à la limite de ZO avec MO (*a*) enrichit ce dernier oxyde en oxygène à cet endroit, en modifiant sa stœchiométrie. Il s'établit dans MO (*a*) un gradient de concentration stationnaire en oxygène puisqu'à l'autre extrémité de MO (*a*), cet oxyde est en équilibre avec M. Ce gradient de potentiel chimique des constituants donne lieu à un courant ionique. En revanche, il ne peut subsister dans MO (*a*) de courant électronique, car comme ZO ne peut apporter des électrons ou évacuer des porteurs *p* puisqu'il est conducteur ionique parfait, les éventuels porteurs ne peuvent que prendre naissance dans MO (*a*) par modification de la stœchiométrie de cet oxyde; ce courant électronique ne peut être entretenu que par une modification de la stœchiométrie de l'oxyde et donc a cessé lorsque l'état stationnaire est établi. Nous retrouvons ici le schéma déjà décrit ([3]) d'un courant ionique seul dû aux gradients de potentiels chimiques des constituants de l'oxyde. Cette cellule se comporte comme celles décrites par Hebb ([1]), Wagner ([2]) et nous-mêmes ([3]).

La dérivée du courant I en fonction de la tension E fournit, pour un échantillon de longueur L et de section S, sa conductivité ionique par

$$\sigma = \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{S}} \frac{d\mathrm{I}}{d\mathrm{E}}.$$

La conductivité ionique σ obtenue est celle d'un oxyde, dont la composition est telle que le potentiel chimique de l'oxygène μ_0 y soit relié à la valeur de la tension E envisagée, par $\mu_0 - \mu_0^0 = 2\,\mathrm{E}$, où μ_0^0 est le potentiel chimique de l'oxygène dans l'oxyde en équilibre avec le métal M.

Cette composition correspond aussi bien à celle de l'oxyde en équilibre avec de l'oxygène sous une pression P, telle que

$$\mu_0 - \mu_0^0 = 2\,E = \frac{RT}{2\,F} \ln \frac{P}{P_0},$$

où P_0 est la valeur de cette même pression d'oxygène lorsque l'oxyde est en équilibre avec le métal M.

Application. — Il existe divers électrolytes solides conduisant par les ions O^{--} susceptibles d'être utilisés selon le principe précédent. Le caractère de bon électrolyte solide peut être défini pour chacun d'eux par son nombre de transport électronique qui dépend généralement du potentiel chimique de l'oxygène auquel ce solide est soumis.

C'est ainsi que la zircone stabilisée à la chaux [(4), (5)] ou à l'oxyde d'yttrium [(6), (7)] sera constamment un électrolyte parfait pour étudier la conductivité ionique de l'oxyde cuivreux, puisque la plus basse pression d'oxygène atteinte avec ce dernier vers 700°C est encore de 10^{-10} atm. En revanche, les oxydes très stables, c'est-à-dire correspondant à de très faibles pressions d'oxygène (MgO par exemple) ne sont pas accessibles à cette méthode avec les oxydes électrolytes connus actuellement.

Réalisation. — L'étude de la conductivité ionique de l'oxyde cuivreux a été entreprise par cette méthode avec de la zircone stabilisée à la chaux, ou à l'oxyde d'yttrium, comme électrolyte solide.

Des disques cristallins d'oxyde de cuivre ont été préparés (8) et empilés avec des disques d'électrolyte ZO et de cuivre dans l'ordre :

$$+ \text{Cu} \;/\; \text{Cu}_2\text{O} \;/\; \text{ZO} \;/\; \text{Cu}_2\text{O} \;/\; \text{Cu} -$$

Cette cellule est disposée en atmosphère inerte dans un four. On impose à la cellule des tensions croissantes de 0 à 200 mV et on enregistre les intensités atteignant 100 μA.

Résultats. — Les courbes courant-tension de telles cellules ont été déterminées entre 600 et 850°C. Vers 600°C, nous avons pu mettre en évidence une cinétique d'atteinte d'équilibre. Entre 700 et 850°C, les courbes stables courant-tension ont une allure exponentielle du type

$$I = k\left(\exp \frac{0{,}8\,EF}{RT} - 1\right).$$

On en tire l'expression de la conductivité ionique σ en fonction de la pression d'oxygène P :

$$\text{Ln}\,\sigma = A\,(T) + \frac{1}{5} \ln P.$$

Les nombres de transport ionique sont ici de quelques 10^{-4} en accord avec l'ordre de grandeur évalué par C. Wagner (9).

Ces mobilités ioniques donnent des renseignements très directs sur les espèces responsables de ces migrations, notamment sur les défauts ponctuels ionisés ou non, ainsi que sur les associations entre ces derniers. Cette méthode appliquée à l'oxyde cuivreux a permis de déterminer les espèces dominantes, parmi les différents défauts ponctuels possibles.

Conclusion. — Nous avons mis au point une méthode nouvelle permettant de déterminer en fonction de leur composition, la conductivité ionique de certains types de composés ioniques présentant par ailleurs une forte conductivité électronique. Cette méthode s'est avérée donner d'importants enseignements structuraux relatifs à l'oxyde cuivreux. L'ensemble de ces résultats sera publié ultérieurement.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) M. Hebb, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 185.
(2) C. Wagner, *Proc. 7th Meeting Int. Com. Electrochem. Thermodyn. and Kinetics*, 1957, p. 361.
(3) J. Dellacherie, D. Balesdent et J. Rilling, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 360.
(4) H. Schmalzried, *Z. Elektrochem.*, 66, 1962, p. 572.
(5) J. W. Patterson, E. C. Bogren et R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 752.
(6) D. W. Strickler et N. G. Carlson, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1965, p. 266.
(7) S. M. Dixon, L. D. Lagrange, U. Merten, C. F. Miller et J. T. Porter, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 276.
(8) R. S. Toth, R. Lilkson et D. Trivich, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 1117.
(9) H. Dunwald et C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, 22 B, 1933, p. 212.

Laboratoire de Thermodynamique chimique et appliquée,
1, rue Grandville,
54000 Nancy,
Meurthe-et-Moselle.

ÉLECTROCHIMIE. — *Réactions électrochimiques dans le métavanadate de sodium* $NaVO_3$ *fondu : domaine d'électro-activité et domaine d'acidité à* 680°C. Note (*) de MM. **Jacques Richard** et **Jacques Dubois**, présentée par M. Georges Champetier.

Des études électrochimiques dans le métavanadate de sodium $NaVO_3$ fondu à 680°C ont permis de déterminer l'étendue du domaine d'électro-activité de l'ordre de 0,45 V et celle de l'échelle d'acidité qui est voisine de 2 unités de $p\,O^{2-}$.

Les propriétés physiques essentielles du métavanadate de sodium $NaVO_3$ fondu à haute température ont été publiées antérieurement ([1]). La présente Note a pour objet l'étude des propriétés électrochimiques de ce composé, dans le but d'expliciter les mécanismes de corrosion par ce sel à l'état fondu, plus particulièrement au niveau des échangeurs haute température des générateurs de vapeur alimentés au mazout lourd à teneurs en éléments vanadium et sodium notables ([2]).

Une analyse théorique du milieu ionisé $NaVO_3$, liée à la définition de l'acidité basée sur l'activité de l'ion oxyde O^{2-} conduit à considérer l'équilibre acide-base de dissociation du solvant fondu selon le schéma

$$(1) \qquad 2\,VO_3^- \rightleftharpoons V_2O_5 + O^{2-}$$

où les symbolismes concernent les espèces solvatées.

En définissant le $p\,O^{2-}$, transposition de la notion de pH des milieux aqueux, par le cologarithme de l'activité de l'ion O^{2-} solvaté ($p\,O^{2-} = \log_{10} |O^{2-}|$) et en limitant les concentrations en espèces dissoutes à 1 M, l'échelle d'acidité ou de $p\,O^{2-}$ résultante dans $NaVO_3$ s'étend de $p\,O^{2-} = 0$ en milieu basique fort ($|O^{2-}| = 1$ M) à $p\,O^{2-} = p\,K_S$ en milieu acide fort ($|V_2O_5| = 1$ M) $p\,K_S$ étant déduit de la constante de dissociation du solvant selon la réaction (1). Le milieu neutre ($NaVO_3$ pur) pour lequel $|O^{2-}| = |V_2O_5|$, correspond à $p\,O^{2-} = 1/2\,p\,K_S$.

1. Conditions expérimentales. — Le métavanadate de sodium $NaVO_3$, 4 H_2O de provenance « Merck » est déshydraté dans des conditions déjà décrites ([1]).

Les techniques électrochimiques classiques : tracé de courbes intensité-potentiel à l'aide d'un montage à trois électrodes et potentiométrie ont été utilisées.

Le potentiostat de fabrication « Tacussel » type PRT 2000 est équipé d'un moteur assurant une variation linéaire du potentiel de 2 $V.h^{-1}$. Les potentiels sont contrôlés par un millivoltmètre numérique « Solartron ». Un enregistreur à suiveur de spot « Sefram Graphirac » à vitesse de déroulement de

papier constante permet l'enregistrement des courbes $i = f(t)$. Un déclenchement manuel permet un repérage du potentiel tous les 50 mV. L'élimination du paramètre temps fournit directement la courbe $i = f(E)$. L'électrode indicatrice est un fil métallique de 1 mm de diamètre dont l'aire immergée est de 25 mm². Le bain fondu est contenu dans un creuset en alliage or-palladium à 10 % de palladium, servant de contre-électrode placé dans un réacteur en porcelaine « Pythagoras » plongé dans un four en crusilite thermorégulé. La température du milieu fondu est maintenue constante à 680°C. L'électrode de comparaison, du type préconisé par Rey et Danner [3], est basée sur le système Ag/Ag (+ I) en milieu de

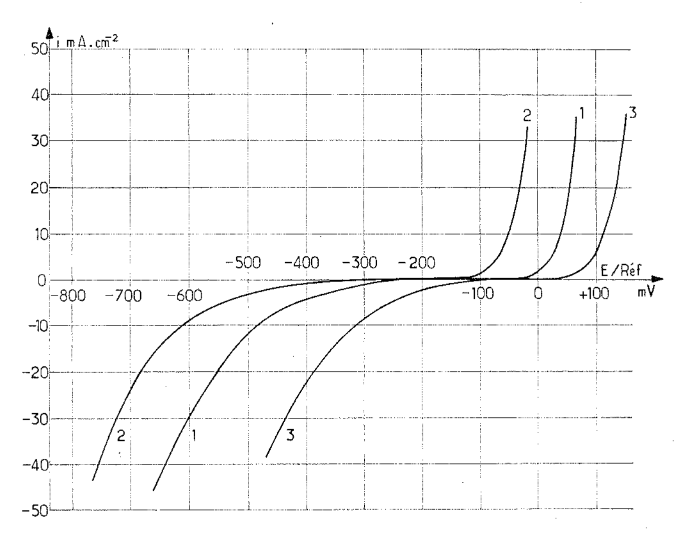


Fig. 1. — Domaine d'électro-activité de $NaVO_3$ fondu à 680°C sur électrode inattaquable (Pt, Au, Rh).

(1) Milieu neutre; (2) Milieu base forte $|O^{2-}| = 1$ M; (3) Milieu acide fort $|V_2O_5| = 1$ M.

sulfates fondus contenu dans une gaine de porcelaine « Pythagoras ». L'électrode indicatrice de $p\,O^{2-}$ choisie est l'électrode à oxygène Pt/O_2 1 atm dont le potentiel d'équilibre varie selon la loi de Nernst selon une expression générale du type $E_{eq} = Cte + (2,3\ RT/2\ F)\ p\,O^{2-}$ qui donne à 680°C :

$$E_{eq} = Cte + 0,0937\ p\,O^{2-} \quad (E_{eq} \text{ étant exprimé en volts}).$$

2. Résultats. — 2.1. *Domaine d'électro-activité.* — Le domaine d'électro-activité peut être déduit des courbes intensité-potentiel tracées sur électrodes inattaquables comme se sont révélées être celles de platine, d'or et de rhodium. Il est représenté sur la figure 1 pour le milieu neutre et les milieux acide fort et base forte à concentration molaire. Son amplitude, de l'ordre de 0,45 V, est indépendante de l'acidité, alors que sa position

varie avec celle-ci. L'oxydation anodique du solvant se traduit par un dégagement d'oxygène quelle que soit l'acidité du milieu. Elle peut s'écrire schématiquement :

$$_2O^{2-} - 4e \rightarrow O_2 \nearrow \quad \text{en milieu basique}$$

ou

$$_2VO_3^- - 4e \rightarrow O_2 \nearrow + V_2O_5 \quad \text{en milieu acide.}$$

Ces deux schémas rendent bien compte de la variation du potentiel d'oxydation avec le $p\,O^{2-}$ du fait que $|O^{2-}| \times |V_2O_5|$ est constant.

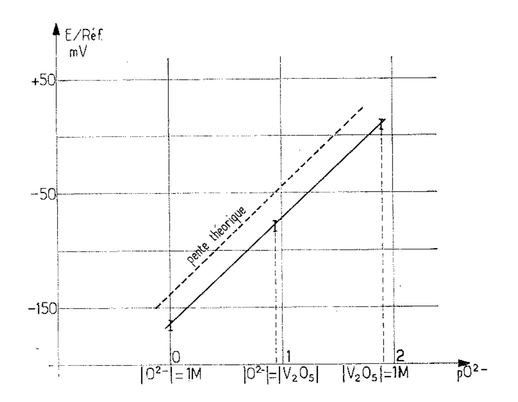


Fig. 2. — Détermination de l'échelle de $p\,O^{2-}$ dans $NaVO_3$ fondu à 680°C.

La réduction cathodique fait intervenir le passage du vanadium de V (+ V) à V (+ IV) avec formation d'hypovanadate ou de vanadyl-vanadate.

La faible amplitude du domaine d'électro-activité montre le caractère facilement réductible du milieu fondu dans lequel il est prévisible que la plupart des éléments soient oxydés ([4]).

2.2. *Domaine d'acidité. Échelle de* $p\,O^{2-}$. — Les milieux acide fort et base forte ont été obtenus par addition respective au bain d'hemipentoxyde V_2O_5 et de carbonate Na_2CO_3.

Les mesures de potentiel effectuées sur l'électrode Pt/O_2 1 atm en milieu neutre, et aux extrémités basique et acide de l'échelle de $p\,O^{2-}$ ont permis de déterminer l'étendue de celle-ci. Effectivement, le potentiel relevé pour $|O^{2-}| = 1$ M (ou $p\,O^{2-} = 0$) sert alors d'origine et les valeurs relevées dans les autres cas peuvent être graduées en $p\,O^{2-}$ en supposant suivie la loi de variation théorique. La figure 2 traduisant ces relevés de potentiel, montre qu'il y a symétrie entre les potentiels des extré-

mités acide et basique par rapport à celui correspondant au milieu neutre. La variation du potentiel entre ces deux extrémités conduit à une valeur moyenne de 178 mV, ce qui correspond à 178/93,7 = 1,9 unité de $p\,O^{2}$.

Le diagramme potentiel — $p\,O^{2-}$ reporté sur la figure 3 a été obtenu par des mesures potentiométriques lors d'addition de base et d'acide forts à des concentrations inférieures à 1 M (0,2, 0,4, 0,6 et 0,8 M) compte tenu des corrections nécessitées par la valeur élevée de la constante de dissociation du solvant ($K_S = 10^{-1,9}$). Il constitue, *a posteriori*, une validation du domaine d'acidité déterminé préalablement, la loi linéaire suivie correspondant à la loi théorique.

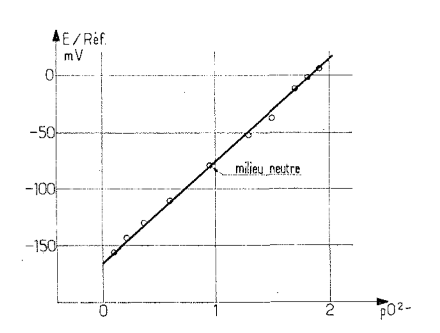


Fig. 3. — Validation de l'échelle de $p\,O^{2-}$ dans $NaVO_3$ fondu à 680°C par additions de base et d'acide forts.

Quelques mesures potentiométriques ont été effectuées lors d'addition de diverses espèces dissoutes sous forme de sels de sodium. Quelques bases ont pu être classées selon leur force décroissante :

$$PO_4^{3-} > BO_3^{3-} > CrO_4^{2-} > SO_4^{2-}.$$

Le caractère basique d'oxydes tels que MgO ou CaO est limité par leur précipitation; la chaux est plus soluble que la magnésie qui précipite vers $p\,O^{2-} = 0,8$.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(¹) J. Dubois, J. Richard et J. Millet, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1452.

(²) R. Barde et M. Jacquin, *Bulletin des Études et Recherches E. D. F.*, série A, 1971, p. 41.

(³) G. Danner et M. Rey, *Electrochimica Acta*, 4, 1961, p. 274.

(⁴) J. Richard et J. Dubois (à paraître).

E. D. F.,
Direction des Études et Recherches,
6, *quai Watier,*
78400 *Châtou, Yvelines.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesure de l'impédance des interfaces entre deux solutions électrolytiques non miscibles.* Note (*) de MM. **Patrick Seta** et **Claude Gavach**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit une technique de mesure entre 20 et 0,1 kHz de l'impédance d'une interface entre deux solutions ioniques non miscibles (système solution aqueuse-solution dans le nitrobenzène).

La mesure de l'impédance des électrodes métalliques constitue une des plus anciennes méthodes de relaxation utilisée dans l'étude de la couche double, de l'adsorption et des processus électrochimiques aux interfaces métal-solution [(1), (2)]. Cette technique a été étendue à diverses électrodes spécifiques à membrane : membrane de verre (3), cristalline (4), liquide (5).

Mais aucune de ces mesures n'a permis de déterminer la valeur de l'impédance d'une seule des deux interfaces membrane-solution des systèmes étudiés.

On présente une méthode de mesure directe de l'impédance de l'interface entre une solution aqueuse et une solution dans le nitrobenzène. L'appareil de mesure est un pont à courant alternatif analogue à celui classiquement utilisé pour l'étude de l'impédance de l'interface métal-solution. Cependant le principe de la mesure est légèrement différent car il est nécessaire d'utiliser ici deux électrodes métalliques d'amenée de courant, une dans chaque solution et il n'est plus possible de négliger l'impédance de ces électrodes métalliques par rapport à celle de l'interface entre les deux solutions. C'est la raison pour laquelle on utilise quatre électrodes que l'on désigne par E_1, E_2, N_1, N_2. On mesure les impédances des quatre systèmes suivants :

a. Électrode E_1, *solution aqueuse, électrode* E_2. — L'impédance Z' de ce système a pour expression

$$(1) \qquad Z' = R' - \frac{j}{\omega C'} = R_{E_1} + R_{E_2} + R_e - \frac{j}{\omega}\left(\frac{1}{C_{E_1}} + \frac{1}{C_{E_2}}\right),$$

avec

$$R' = R_{E_1} + R_{E_2} + R_e \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{C'} = \frac{1}{C_{E_1}} + \frac{1}{C_{E_2}}.$$

C_{E_1}, C_{E_2}, R_{E_1}, R_{E_2} désignent respectivement les capacités et les composantes résistivistes des impédances des électrodes E_1 et E_2, R_e la résistance de la solution aqueuse.

b. Électrode N_1, *solution organique, électrode* N_2 :

$$Z'' = R'' - \frac{j}{\omega C''} = R_{N_1} + R_{N_2} + R_n - \frac{j}{\omega}\left(\frac{1}{C_{N_1}} + \frac{1}{C_{N_2}}\right). \quad (2)$$

C_{N_1}, C_{N_2}, R_{N_1}, R_{N_2} désignent respectivement les capacités et les composantes résistives des impédances des électrodes N_1 et N_2, R_n la résistance de la solution organique.

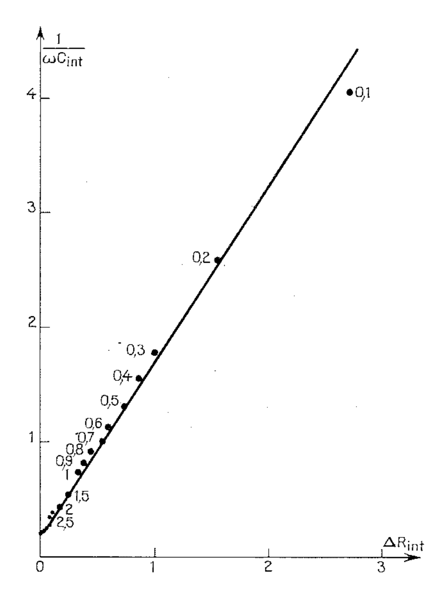


Fig. 1. — Impédance dans le plan complexe de l'interface du système : solution aqueuse de $DTA^+ Br^-$ 10^{-4} M + NaBr 10^{-1} M - solution de $DTA^+ TPB^-$ 2.10^{-2} M dans le nitrobenzène.

Fréquences (kHz) : 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 5, 4, 3, 2,5, 2, 1,5, 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 et 0,1.

c. Électrodes E_1, *solution aqueuse, solution organique, électrode* N_2 :

$$Z^{I} = R^{I} - \frac{j}{\omega C^{I}} = R_{E_1} + R_{N_1} + R_{int} + R'_e + R'_n - \frac{j}{\omega}\left(\frac{1}{C_{E_1}} + \frac{1}{C_{N_1}} + \frac{1}{C_{int}}\right). \quad (3)$$

d. Électrode E_2, *solution aqueuse, solution organique, électrode* N_2 :

$$Z^{II} = R^{II} - \frac{j}{\omega C^{II}} = R_{E_2} + R_{N_2} + R_{int} + R''_e + R''_n - \frac{j}{\omega}\left(\frac{1}{C_{E_2}} + \frac{1}{C_{N_2}} + \frac{1}{C_{int}}\right). \quad (4)$$

R_{int} et C_{int} désignent la composante résistive et la capacité de l'interface entre les deux solutions ; R'_e, R''_e, R'_n, R''_n les résistances des solutions aqueuse et organique de ces deux derniers systèmes.

Des quatre égalités précédentes on déduit

$$\frac{1}{C_{int}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{C^{I}} + \frac{1}{C^{II}}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{C'} + \frac{1}{C''}\right). \quad (5)$$

Si l'on désigne par ΔR les variations des composantes résistives de l'impédance de l'interface entre la fréquence 20 kHz et la fréquence f considérée on déduit également

$$(6) \qquad (\Delta R_{\text{int}})_f = \frac{1}{2}(\Delta R^{\text{I}} + \Delta R^{\text{II}})_f - \frac{1}{2}(\Delta R' + \Delta R'')_f.$$

Nous présentons ci-dessous quelques résultats relatifs à des systèmes constitués par deux solutions électrolytiques non miscibles, l'une étant une solution aqueuse, l'autre une solution dans le nitrobenzène.

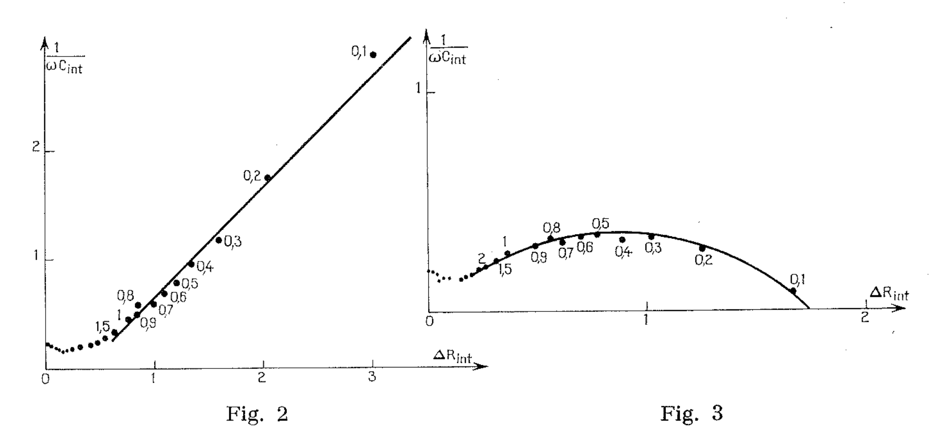


Fig. 2. — Impédance dans le plan complexe de l'interface du système : solution aqueuse de KCl 1 M - solution $HTA^+ Pi^-$ 2.10^{-2} M dans le nitrobenzène.

Fréquences (kHz) : 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 5, 4, 3, 2,5, 2, 1,5, 1, 0,9, 0,8, 0,7 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 et 0,1.

Fig. 3. — Impédance dans le plan complexe de l'interface du système : solution aqueuse de $TBA^+ Br^-$ 10^{-3} M + NaBr 10^{-1} M - solution de $TBA^+ TPB^-$ 2.10^{-2} M dans le nitrobenzène.

Fréquences (kHz) : 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 5, 4, 3, 2,5, 2, 1,5, 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 et 0,1.

Les figures 1, 2 et 3 représentent les variations de la composante réactive en fonction des variations de la composante résistive de l'impédance de l'interface des systèmes constitués par :

★ — solution aqueuse de bromure de dodécyl-triméthyl-ammonium ($DTA^+ Br^-$), de concentration 10^{-4} M additionnée de NaBr 10^{-1} M,
 — solution de tétraphényl-borate de dodécyl-triméthyl-ammonium ($DTA^+ TPB^-$) 2.10^{-2} M dans le nitrobenzène;

★ — solution aqueuse de chlorure de potassium 1 M,
 — solution de picrate d'hexadécyl-triméthyl-ammonium ($HTA^+ Pi^-$) 2.10^{-2} M dans le nitrobenzène;

★ — solution aqueuse de bromure de tétrabutyl-ammonium ($TBA^+ Br^-$) 10^{-3} M additionnée de NaBr 10^{-1} M,

— solution de tétraphényl borate de tétrabutyl ammonium ($TBA^+ TPB^-$) 2.10^{-2} M dans le nitrobenzène.

Discussion. — On remarque qu'aux plus hautes fréquences l'impédance réactive varie peu avec la fréquence. Cet effet est vraisemblablement lié à l'adsorption d'ions à l'interface. Le passage des ions d'un milieu à l'autre s'effectue en deux temps : tout d'abord adsorption de l'ion à l'interface à partir de la solution où il se trouve initialement, et ensuite désorption à partir de la zone interfaciale et migration dans le deuxième milieu. Les halogénures d'alkyl-triméthyl-ammonium s'adsorbent notablement à l'interface eau-nitrobenzène. L'expérience montre par ailleurs que la composante réactive de l'impédance interfaciale conserve des valeurs pratiquement constantes jusqu'à des fréquences d'autant plus faibles que la teneur en bromure de dodécyl-triméthyl-ammonium est élevée.

D'autre part, pour les deux premiers systèmes on remarque qu'aux fréquences plus basses $1/\omega C_{int}$ varie linéairement en fonction de ΔR_{int}. Une telle variation est à rapprocher des résultats obtenus à l'interface métal-solution, pour lesquels on a montré que cet effet est lié à une polarisation de diffusion [6].

(*) Séance du 30 octobre 1972.

[1] B. B. Damaskin, *The principles of current methods for the study of Electrochemical reactions*, chap. 3, Mc Graw Hill, 1967.

[2] M. Sluyters-Rehbach et J. Sluyters, *Electroanalytical Chemistry*, 4, A. J. Bard éd., Marcel Dekker, New-York, 1970.

[3] R. P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 18, 1968, p. 381.

[4] M. J. D. Brand et G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, 42, 1970, p. 478.

[5] M. J. D. Brand et G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 1185.

[6] K. J. Vetter, *Electrochemical kinetics*, Academy Press, New York-Londres, 1967, p. 200.

Département de Physicochimie colloïdale du C. N. R. S.,
B. P. n° 5051,
route de Mende,
34033 *Montpellier-Cedex,*
Hérault.

ÉLECTROCHIMIE. — *Cinétique de l'oxydation intensiostatique d'espèces adsorbées.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Diard**, **Christian Payn** et **Jacques Guitton**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que, lorsque le transfert électronique constitue l'étape limitante, l'utilisation d'une méthode intensiostatique permet de calculer simplement les constantes cinétiques d'oxydation et de désorption, ainsi que le nombre de sites d'adsorption.

On se propose d'étudier la cinétique d'oxydation anodique d'un anion selon le modèle suivant :

$$\text{(I)} \qquad A^-_{sol} + \text{site M} \xrightarrow{D_{A^-},\ k_{ads}} A^-_{ads},\ \text{site M},$$

$$\text{(II)} \qquad A^-_{ads},\ \text{site M} \underset{k_{red}}{\overset{k_{ox}}{\rightleftarrows}} A_{ads},\ \text{site M} + e^-,$$

$$\text{(III)} \qquad A_{ads},\ \text{site M} \xrightarrow{k_{des}} A + \text{site M}.$$

On supposera qu'un site ne peut être occupé que par un seul ion A^-, ou atome A, et que le nombre total de sites d'adsorption correspondant à la concentration (A^-_{sol}) est constant lors de l'oxydation. On supposera également que la diffusion et l'adsorption de A^- ne limitent pas les vitesses de transfert électronique et de désorption.

La désorption de A a pour effet de libérer des sites d'adsorption; on ne fera aucune supposition quant au mécanisme de cette désorption. Les valeurs de la constante k_{des} utilisées plus loin pour les calculs sont donc arbitraires.

Soit θ la fraction de sites recouverts par A, il a été montré [(1), (2)] que θ est lié à la densité de courant par

$$\text{(1)} \qquad \frac{d\theta(t)}{dt} = \frac{i(t)}{\sigma} - k_{des}\,\theta(t),$$

où σ est la valeur absolue de la densité superficielle de charges ($Cb.cm^{-2}$) lorsque $\theta = 0$.

Dans le cas où la densité de courant est constante, si l'on choisit l'origine des temps au début du recouvrement ($t = 0$ pour $\theta = 0$), la solution de l'équation différentielle (1) est

$$\text{(2)} \qquad \theta(t) = \frac{i}{k_{des}\,\sigma}\left[1 - \exp(-k_{des}\,t)\right].$$

La fraction de sites recouverts par A ne peut devenir égale à 1 que si la densité de courant est supérieure au produit $k_{des}\,\sigma$. Lorsque $\theta = 1$, la réaction (II) ne peut plus se dérouler à la vitesse imposée (i), et la tension croît brusquement : il y a transition. L'équation (2) donne alors l'expression du temps de transition

$$(3) \qquad \tau = \frac{-1}{k_{des}} \ln\left(1 - \frac{k_{des}\,\sigma}{i}\right).$$

La figure 1 représente les courbes $\tau = f(i)$ calculées pour trois valeurs de k_{des} et une valeur arbitraire (10^{-4} Cb.cm^{-2}) de σ.

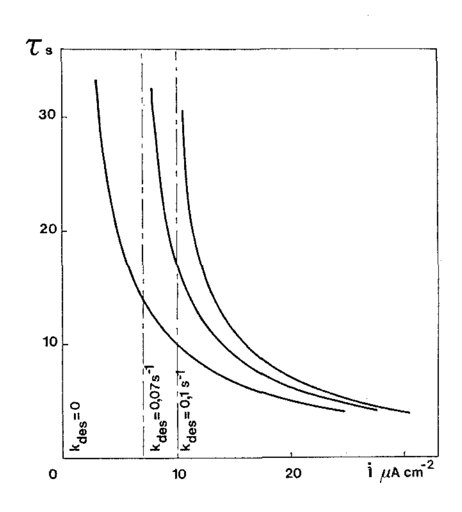


Fig. 1

A partir d'une courbe expérimentale de ce type, on pourra, en déterminant les densités de courant i_1 et i_2 correspondant respectivement aux temps de transition τ_1 et $\tau_2 = 2\,\tau_1$, calculer le produit

$$k_{des}\,\sigma = i_1\left(2 - \frac{i_1}{i_2}\right)$$

et, en le reportant dans l'expression (3), en tirer k_{des} puis σ.

Le régime intensiostatique permet également d'étudier la cinétique de transfert électronique. La densité de courant est liée à la tension $e(t)$ de l'électrode par la relation

$$i = \mathrm{F}\,k_{ox}\,\mathrm{C}_{\bar{\mathrm{A}}_{ads}} \exp\left(\frac{\alpha\,\mathrm{F}\,e(t)}{\mathrm{RT}}\right) - \mathrm{F}\,k_{red}\,\mathrm{C}_{\mathrm{A}_{ads}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)\,\mathrm{F}\,e(t)}{\mathrm{RT}}\right),$$

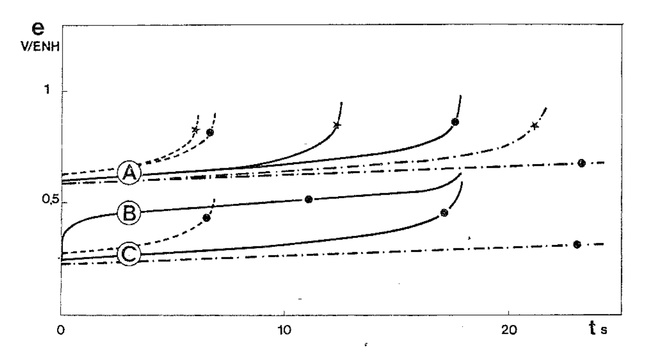


Fig. 2. — Variation de la tension de l'électrode en fonction du temps :

—·—·— $i = 9\ \mu A.cm^{-2}$; ——— $i = 12\ \mu A.cm^{-2}$; - - - - $i = 20\ \mu A.cm^{-2}$.

(A) $\begin{cases} k_{ox} = 10^{-6}\ s^{-1}, \\ k_{red} = 10^{-8}\ s^{-1}; \end{cases}$ (B) $\begin{cases} k_{ox} = 10^{-3}\ s^{-1}, \\ k_{red} = 10^{-1}\ s^{-1}; \end{cases}$ (C) $\begin{cases} k_{ox} = 10^{-3}\ s^{-1}, \\ k_{red} = 10^{-5}\ s^{-1}. \end{cases}$

● $k_{des} = 0{,}1\ s^{-1}$; ★ $k_{des} = 0{,}07\ s^{-1}$.

où $C_{A^-_{ads}}$ et $C_{A_{ads}}$ représentent les concentrations superficielles

$$C_{A^-_{ads}} = \frac{\sigma(1-\theta)}{F} \qquad \text{et} \qquad C_{A_{ads}} = \frac{\sigma\theta}{F}.$$

La densité de courant s'écrit alors

$$(4) \qquad i = k_{ox}\,\sigma(1-\theta)\exp\left(\frac{\alpha F e(t)}{RT}\right) - k_{red}\,\sigma\theta\exp\left(\frac{-(1-\alpha) F e(t)}{RT}\right).$$

En supposant $\alpha = 0{,}5$, l'équation (4) permet d'aboutir à l'expression de e en fonction de θ

$$(5) \qquad e(\theta) = \frac{2\,RT}{F}\ln\frac{i + [i^2 + 4\,k_{ox}\,k_{red}\,\sigma^2\,\theta(1-\theta)]^{1/2}}{2\,k_{ox}\,\sigma(1-\theta)}.$$

Les équations (5) et (2) conduisent à

$$(6) \qquad e(t) = \frac{2\,RT}{F}\ln\frac{\left\{ik_{des} + \begin{Bmatrix} i^2\,k_{des}^2 + 4\,k_{ox}\,k_{red}\,i\,[1-\exp(-k_{des}\,t)] \\ \times [k_{des}\,\sigma - i\,[1-\exp(-k_{des}\,t)]] \end{Bmatrix}^{1/2}\right\}}{2\,k_{ox}\,[k_{des}\,\sigma - i\,[1-\exp(-k_{des}\,t)]]}.$$

La valeur de cette expression à $t = 0$ est

$$(7) \qquad e_{(t=0)} = \frac{2\,RT}{F}\ln\frac{i}{k_{ox}\,\sigma}.$$

ce qui permet, ayant calculé σ, d'en déduire k_{ox}.

La figure 2 représente les courbes $e = f(t)$ calculées à partir de l'équation (6) pour différentes valeurs des paramètres i, k_{ox}, k_{red} et k_{des}.

Cette méthode permet d'obtenir d'une façon simple σ, k_{des} et k_{ox}. Soulignons toutefois que le calcul a été fait dans le cas $\alpha = 0,5$. Nous pensons que cette méthode est plus facilement exploitable que la chronoampérométrie à variation linéaire de tension [(1), (3), (4)].

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) A. M. Baticle, P. Lemasson, R. Rudelle, P. Vennereau et J. Vernières, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1589.

(2) B. Lovrecek et K. Moslavac, *Electrochim. Acta*, 13, 1968, p. 1745.

(3) A. M. Baticle, R. Rudelle, D. Schuhmann, P. Vennereau et J. Vernières, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 27.

(4) S. Srinivasan et E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 11, 1966, p. 321.

Institut National Polytechnique de Grenoble,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
Domaine Universitaire,
38400 *Saint-Martin d'Hères,*
Isère.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude des transformations de l'alliage de titane* $TA_6V_6E_2$ *à 6,4 % de zirconium, en conditions isothermes après mise en solution dans le domaine* β. Note (*) de Mme **Martine Hourcade**, MM. **Claude Beauvais** et **Bernard Hocheid**, présentée par M. Paul Bastien.

Jusqu'à 450°C, température en dessous de laquelle aucune réaction en conditions isothermes n'est plus détectable, la phase β_0 de l'alliage de titane $TA_6V_6E_2$ à 6,4 % de zirconium se décompose selon la réaction $\beta_0 \rightarrow \alpha + \beta$ (I), mais entre $M_S = 640$ et 550°C, la décomposition de la martensite α' formée se superpose à (I) alors qu'au-dessous de 550°C α' semble stable.

Au-dessus de 750°C apparaît également une phase difficile à identifier.

En dessous de 600°C, la dureté très élevée traduirait la présence de phase ω.

Tous ces résultats sont reportés sur un diagramme TTT.

Au cours de la recherche et de la mise au point d'un alliage de titane à haute résistance, certains auteurs ont constaté que l'addition de 4 à 6 % de zirconium à l'alliage industriel $TA_6V_6E_2$ précédemment étudié [(2), (3), (4)] améliorait sensiblement les propriétés mécaniques (1).

Il était intéressant d'étudier les transformations du $TA_6V_6E_2$ au zirconium en conditions isothermes après mise en solution dans le domaine monophasé β_0 cubique centré.

C'est ce que nous avons fait en déterminant le diagramme TTT d'un alliage de ce type (6,56 % Al, 5,25 % V, 1,99 % Sn, 6,40 % Zr).

(Pour faciliter l'exposé, nous appelons β_0 la phase β cubique centrée obtenue par mise en solution au-dessus de la température θ_0 de fin de transformation $\alpha + \beta \rightarrow \beta_0$.)

L'analyse thermique différentielle, la dilatométrie et la micrographie permettent de fixer la température θ_0 à 925°C $\pm$ 10.

Le traitement retenu pour la mise en solution totale dans le domaine β_0 est un chauffage de 20 mn à 975°C. Ces conditions permettent d'obtenir simultanément une homogénéité de structure satisfaisante et une grosseur de grain acceptable. Une trempe à l'eau glacée à partir du domaine β_0 donne lieu à l'apparition d'une phase α' de type martensitique. La température M_S repérée par dilatométrie est égale à 640°C $\pm$ 10.

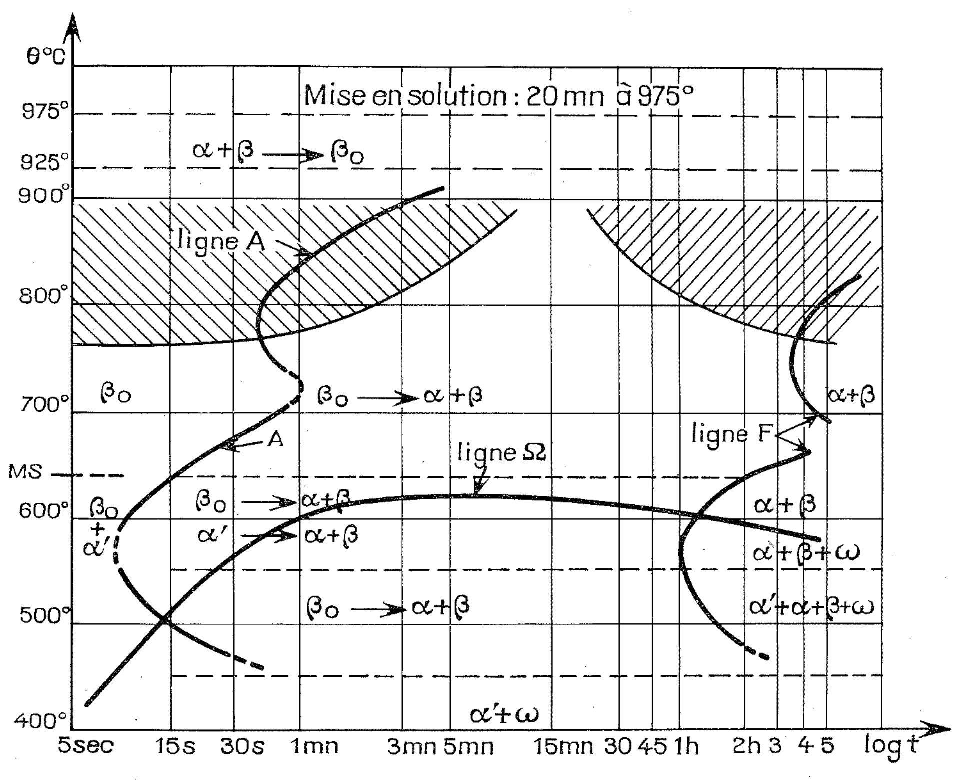
Étude des transformations en conditions isothermes (*fig.*). — La ligne A déterminée essentiellement par micrographie et radiocristallographie, indique l'apparition des premiers germes de la phase α (*hc*), et la ligne F, obtenue par dilatométrie, la fin de toute réaction.

Le diagramme TTT présente deux domaines principaux :

1° *de* 900 *à* 640°C (M_S) : On assiste à la décomposition de la phase mère : $\beta_0 \rightarrow \alpha + \beta$ mais la décomposition revêt un aspect différent selon que l'on est au-dessus ou en dessous de 750°C :

— de 900 à 750°C, la phase α germe aux joints de grains et se présente, à l'équilibre, sous forme de larges lamelles.

Par ailleurs, l'étude radiocristallographique révèle la présence d'une phase supplémentaire. Cette phase n'est malheureusement caractérisée que par une seule raie souvent faible qui correspond à la raie la plus intense du composé Ti_3Al. Elle semble exister dans les deux domaines hachurés sur la figure. Étant donné la forme de ces domaines, il est assez vraisem-



Courbe TTT après mise en solution dans le domaine β.

blable qu'il ne s'agit pas exactement de la même phase dans les deux cas, d'autant plus que les travaux antérieurs [(2), (3), (4)] ne justifient pas la présence de Ti_3Al (γ) pour les maintiens courts. Seules des études très fines au microscope électronique permettraient peut-être d'expliquer ce phénomène, qui semble de toute façon avoir peu d'importance du point de vue pratique;

— de 750 à 640°C (M_s), la germination de α est simultanément inter et intragranulaire. La structure d'équilibre est du type « vannerie ».

2° *de* 640 *à* 400°C : La phase mère β_0 est partiellement transformée en martensite α'. Les phases en présence au début du maintien sont donc β_0 et α' :

— de 640 à 550°C, la structure, très fine et aciculaire, est caractéristique de la présence de la martensite α'. La phase α formée provient

de la décomposition de β_0 et α'. Deux réactions semblent intervenir : $\beta_0 \rightarrow \alpha + \beta$ et $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$.

Elles aboutissent à la formation d'une structure $\alpha + \beta$.

En dessous de la ligne Ω, la dureté prend des valeurs supérieures à 400 HV_{30}. Cette dureté élevée pourrait se justifier par l'existence d'une phase submicroscopique ω :

— de 550 à 450°C, la structure reste aciculaire aux temps longs : la martensite ne paraît pas se décomposer. Il semblerait donc que seule la réaction $\beta_0 \rightarrow \alpha + \beta$ soit mise en jeu. La dureté, qui demeure élevée, traduirait toujours comme précédemment l'existence de ω;

— au-dessous de 450°C, la structure est entièrement martensitique et aucune évolution n'est détectable par micrographie ou radiocristallographie. La dureté est également élevée.

Conclusions. — L'abaissement des températures θ_0 et M_S permet de considérer le zirconium comme un élément bétagène.

D'autre part, cet élément étend le domaine de grande dureté attribué à la phase ω vers les hautes températures.

Enfin, si l'on se réfère aux travaux effectués sur le $TA_6V_6E_2$ (2), il semble augmenter, comme on devait s'y attendre, les temps d'incubation, mais dans une mesure assez faible du point de vue pratique.

La forme générale de la courbe est la même que dans le cas de l'alliage $TA_6V_6E_2$.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) L. Séraphin, R. Syre, R. Molinier et J. M. Logerot, *Rev. Métal.*, 67, n° 1, p. 43. 1970.

(2) F. Quemper, B. Hocheid, C. Beauvais et M. Rapin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 606.

(3) B. Hocheid, F. Quemper, C. Beauvais, C. Roux et M. Rapin, *Mém. scient. Rev. Métal.*, 68, n° 11, 1971, p. 801.

(4) C. Fontalirand, B. Hocheid, C. Beauvais, C. Roux et F. Poirier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 497.

Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des facteurs qui déterminent le domaine d'existence des mésophases présentées par les systèmes copolymère polystyrène-polyoxyéthylène/phtalate de diéthyle.* Note (*) de Mme **Monique Gervais**, MM. **Gilbert Jouan** et **Bernard Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons établi l'existence de deux phases mésomorphes pour les copolymères biséquencés polystyrène-polyoxyéthylène mis en présence de phtalate de diéthyle; l'une de ces phases correspond à une structure lamellaire à chaînes de polyoxyéthylène cristallisées; l'autre correspond à une structure à chaînes de polyoxyéthylène fondues. Nous avons en particulier montré l'influence de la teneur en solvant, de la masse moléculaire et de la composition du copolymère sur les limites d'existence de la structure lamellaire cristalline.

L'emploi simultané de l'analyse enthalpique différentielle et de la diffraction des rayons X permet d'établir le diagramme de phase température-concentration de systèmes copolymère séquencé/solvant préférentiel de l'une des séquences [([1]), ([2])]. Dans le cas des systèmes copolymère polystyrène-polyoxyéthylène (SOE)/phtalate de diéthyle où le phtalate de diéthyle est un solvant préférentiel du polystyrène, les thermogrammes présentent deux pics ([1]). Le premier pic apparaît vers 50°C; il correspond à une transition endothermique et résulte de la fusion des séquences de polyoxyéthylène (POE) associée à la disparition d'une structure lamellaire (LC) et à l'apparition d'une seconde phase mésomorphe ([1]). Le second pic apparaît vers 190°C, il correspond à une transition exothermique et résulte de la disparition de la seconde structure mésomorphe ([1]). Dans cette Note, nous montrerons quels sont les facteurs qui régissent d'une part la température de fusion du POE, et d'autre part, la concentration en solvant pour laquelle disparaît la structure LC.

Les caractéristiques des copolymères SOE préparés par polymérisation anionique et faisant l'objet de cette Note sont groupées dans le tableau suivant :

Copolymère....	3	4	5	7	8	9
M_n PS...........	14 300	3 500	8 800	22 100	22 100	22 100
% PS...........	41	39	61,5	68	52	29,5
M_n POE.........	20 400	5 500	5 500	10 400	20 400	52 900

A. Diagrammes de phase des systèmes. — Les diagrammes de phase établis à partir des thermogrammes décrits précédemment, délimitent les domaines d'existence de deux mésophases (*fig.* 1 et 2). L'une apparaissant à la température ambiante correspond à une structure lamellaire à chaînes de POE cristallisées (LC) ([1]) l'autre, apparaissant à de plus hautes températures, correspond à une structure à chaînes de POE

fondues [1]. Dans la structure LC, les chaînes de POE cristallisées sont repliées sur deux couches superposées [3]; le nombre de replis augmente avec la concentration en solvant, et diminue lorsque la température de cristallisation augmente [3]. Comme pour les copolymères à séquences amorphes [4], la structure à chaînes de POE fondues est successivement hexagonale inversée ($\overline{\mathrm{H}}$), lamellaire (L), puis hexagonale (H) à mesure que la teneur des copolymères en séquence insoluble de POE diminue.

B. FACTEURS INFLUENÇANT LA TEMPÉRATURE DE FUSION DU POE. — 1° *Teneur en solvant.* — Les diagrammes de phase (*fig.* 1 et 2) montrent que la température de fusion du POE diminue lorsque la teneur du système en solvant augmente.

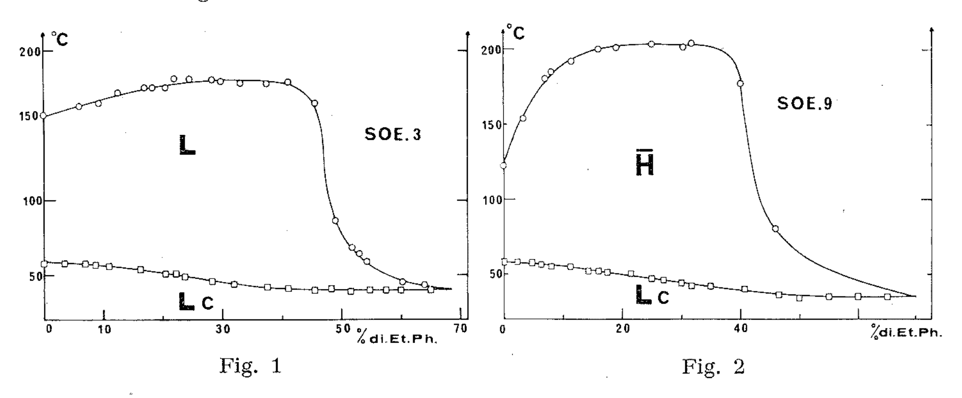


Fig. 1 Fig. 2

2° *Température de cristallisation.* — La température de cristallisation du POE n'influe pas de façon sensible sur sa température de fusion.

3° *Composition des copolymères.* — Nous avons successivement envisagé l'influence de la masse moléculaire de chaque séquence. Pour étudier le rôle de la masse moléculaire du POE nous avons considéré les copolymères SOE_7-SOE_8-SOE_9 qui ont des séquences de polystyrène de même masse moléculaire, mais des teneurs différentes en POE. Sur la figure 3, est représentée, pour ces copolymères, l'évolution de la température de fusion du POE en fonction de la teneur en phtalate de diéthyle (C_1) des séquences de polystyrène. Pour un même taux de gonflement des séquences de polystyrène, la température de fusion du POE augmente avec la teneur du copolymère en cette séquence. Pour étudier le rôle de la masse moléculaire du polystyrène, nous avons considéré les copolymères SOE_4 et SOE_5 qui ont des séquences de POE de même masse moléculaire mais des teneurs différentes en polystyrène. L'évolution de la température de fusion des séquences de POE en fonction de la teneur en solvant C_1 des séquences de polystyrène, est représentée sur la figure 4. Pour un même taux de gonflement du polystyrène, la température de fusion du POE augmente lorsque la teneur du copolymère en polystyrène diminue de 61,5 % pour SOE_5 à 39 % pour SOE_4.

4° *Masse moléculaire du copolymère.* — Les copolymères SOE_3 et SOE_4 ont une composition sensiblement analogue; ils contiennent tous deux environ 60 % de POE, mais leurs masses moléculaires sont très différentes. Pour ces copolymères, la température de fusion du POE évolue de façon similaire avec la concentration en solvant C_1 (*fig.* 4), mais elle reste toujours inférieure d'environ 8°C pour le copolymère SOE_4 dont la masse moléculaire est la plus faible.

C. Facteurs influençant la concentration en solvant pour laquelle disparait la structure LC. — Les thermogrammes des systèmes copolymère SOE/phtalate de diéthyle, présentent le pic de fusion du POE pour des concentrations en solvant couvrant tout le domaine

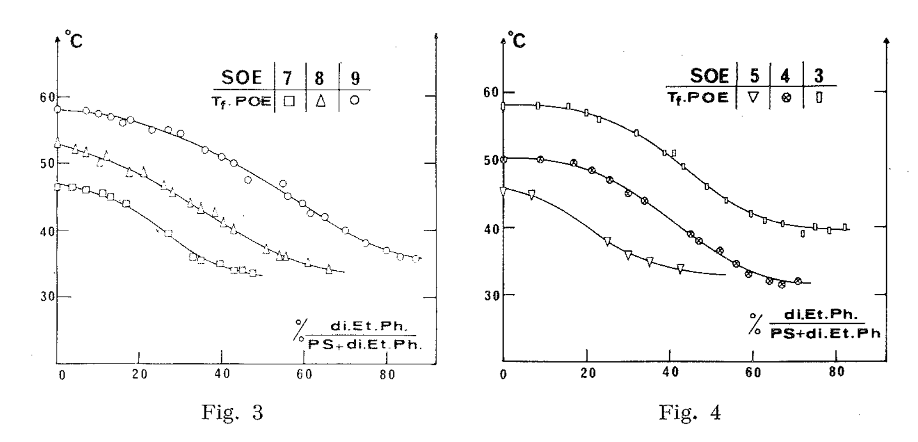


Fig. 3 Fig. 4

mésomorphe. Il est donc aisé de relier la disparition à la température ambiante du domaine mésomorphe aux caractéristiques du copolymère.

1° *Composition du copolymère.* — La figure 3 montre que, lorsque la teneur du copolymère en séquence insoluble de POE augmente, le domaine mésomorphe disparaît pour des taux de gonflement croissants de la séquence de polystyrène.

2° *Masse moléculaire du copolymère.* — Pour les copolymères SOE_4 et SOE_3 de composition analogue, mais de masse moléculaire respective 9 000 et 34 700 (*fig.* 4), le domaine mésomorphe disparaît lorsque la teneur en solvant C_1 atteint 73 % environ pour le copolymère SOE_4 et 82 % environ pour le copolymère SOE_3. La teneur limite en solvant des séquences de polystyrène augmente donc avec la masse moléculaire du copolymère.

Conclusion. — Nous avons montré que les systèmes copolymère SOE/phtalate de diéthyle présentent deux mésophases en fonction de la température. La température de disparition de la structure lamellaire à chaînes de POE cristallisées diminue, pour un copolymère donné, lorsque la concentration en solvant augmente. De plus, pour un même taux de

gonflement des séquences de polystyrène, cette température diminue avec la masse moléculaire du copolymère et sa teneur en POE. Enfin, le domaine mésomorphe disparaît pour des taux de gonflement du polystyrène qui augmentent avec la masse moléculaire du copolymère et sa teneur en séquence insoluble de POE.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) M. Gervais, A. Douy et B. Gallot, *Molecular crystals and liquid Crystals*, 13, 1971, p. 289.
(2) A. Douy et B. Gallot, *Die Makro molekulare chemie*, 156, 1972, p. 81.
(3) M. Gervais, G. Jouan et B. Gallot, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 797.
(4) A. Douy et B. Gallot, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 440.

C. N. R. S.,
Centre de Biophysique moléculaire,
45100 *Orléans-La Source,*
Loiret.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Transport d'eau et de chlorure de sodium à travers des membranes structurées préparées à partir d'alcool polyvinylique greffé de paraffines.* Note (*) de MM. **Philippe Gramain** et **Jacques Le Moigne**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre d'une étude sur l'influence de la structure et de la texture des membranes sur leurs propriétés de transport, nous présentons quelques résultats préliminaires caractéristiques. Des expériences d'osmose effectuées sur une membrane préparée à partir d'alcool polyvinylique greffé de paraffines, et dont la structure a été étudiée par ailleurs, montrent que les transports de sel et d'eau se font à travers des zones distinctes de la membrane. On distingue des zones microporeuses non sélectives correspondant probablement à des défauts d'organisation et des zones sélectives vis-à-vis du sel que nous supposons être les domaines organisés.

Dans une récente publication ([1]) nous avons décrit la préparation de polymères à caractère amphipathique du type alcool polyvinylique partiellement greffé de chaînes paraffiniques de différentes longueurs. Ces polymères forment des films de bonne qualité mécanique dont le taux de gonflement dans l'eau varie avec le taux de greffage. Le comportement hydrophile-hydrophobe de ces produits conduit à une organisation interne des macromolécules dont l'étude par diffraction des rayons X sera prochainement publiée ([2]). La structure est du type lamellaire en double couche paraffinique. Une partie de l'eau de gonflement se trouve entre les lamelles. L'observation au microscope de ces films révèle la présence de sphérulites, isolées les unes des autres, dont les diamètres sont d'environ 10 μ.

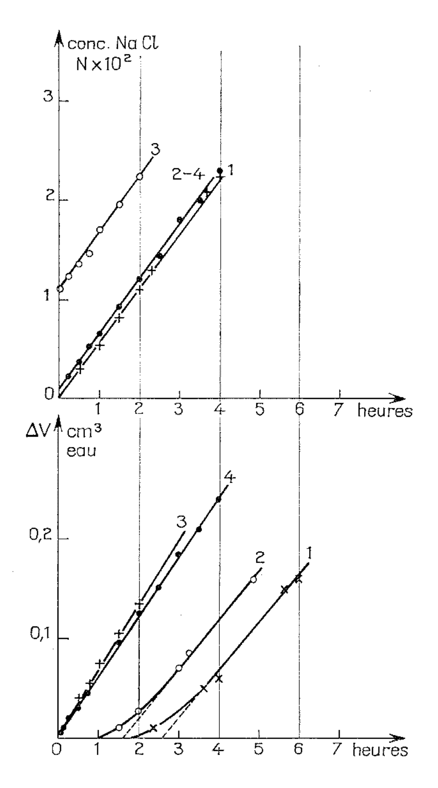
Nous avons entrepris l'étude du transport d'eau et de sels à travers ces membranes dans le but de mieux comprendre les relations qui lient la structure et la texture des membranes à leurs propriétés d'échange.

Nous désirons présenter ici quelques résultats originaux obtenus en osmose sur un polymère greffé à 12 % des fonctions hydroxyle avec des paraffines en C_{18}. Les membranes étudiées ont une épaisseur de l'ordre de 20 μ et une surface utile de 12,5 cm^2. Elles sont montées dans une cellule d'osmose dont les compartiments, de 25 cm^3 de volume sont remplis soit avec des solutions de chlorure de sodium de concentration connue soit avec de l'eau pure. Chaque solution est agitée au niveau de la membrane. Le flux d'eau est déterminé en mesurant dans un capillaire la variation de volume au cours du temps. Le flux de sel est déterminé en suivant la variation de conductivité des solutions. Sur la figure nous avons représenté les variations des flux d'eau et de sel au cours du temps. Ces résultats ont été obtenus avec la même membrane préalablement conditionnée dans des solutions salines de concentrations croissantes. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

— courbe 1 : solution 0,855 N/eau pure, membrane conditionnée dans l'eau pure;

— courbe 2 : solution 0,855 N/solution 10^{-3} N, membrane conditionnée dans une solution 10^{-3} N;

— courbe 3 : solution 0,855 N/solution 10^{-2} N, membrane conditionnée dans une solution 10^{-2} N;



Expériences d'osmose : flux d'eau et flux de sel en fonction du temps. Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent aux différents conditionnements de la membrane selon le tableau.

— courbe 4 : solution 0,855 N/eau pure, membrane conditionnée dans une solution 0,855 N.

Les expériences sont arrêtées dès que la différence de concentration entre les deux compartiments a varié de plus de 1 %. Elles sont réversibles dans la mesure où la membrane est soigneusement rincée à l'eau pure pendant plusieurs jours avant de refaire une expérience.

L'examen de ces courbes nous montre que le flux osmotique d'eau apparaît après un délai très important, d'autant plus important que la solution de conditionnement est moins concentrée. Il est difficile dans ce type d'expérience de définir avec précision l'instant $t = 0$, cependant ce délai anormal semble disparaître pour une solution de conditionnement de concentration 10^{-2} N.

On sait que les coefficients de diffusion apparents $\overline{D}_1$ et $\overline{D}_2$ d'une espèce diffusante peuvent être calculés d'une part à partir de la pente de la partie linéaire de ces courbes et d'autre part à partir du temps de rétention t_e, défini comme la distance entre l'origine et l'intersection de la prolongation de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des temps :

$$\overline{D}_2 = \frac{d^2}{6\,t_e},$$

où d est l'épaisseur de la membrane.

Les valeurs obtenues par ces deux méthodes sont égales dans le cas où le coefficient de diffusion est constant. Dans notre cas on constate (tableau) que, pour la diffusion de l'eau, l'on obtient pour $\overline{D}_1$ et $\overline{D}_2$ des valeurs très différentes et que de plus $\overline{D}_2$ varie avec les conditions expérimentales. Le coefficient de diffusion de l'eau varie avec la concentration saline à l'intérieur de la membrane.

TABLEAU

Coefficients apparents de diffusion de l'eau et du sel suivant les conditions expérimentales.

$\overline{D}_2$ déterminé à partir du temps de rétention;

$\overline{D}_1$ déterminé à partir de la pente des parties linéaires des courbes.

Courbe	c_{sel} (*)	$\overline{D}_{1\,sel} \times 10^8$ (cm^2.s^{-1})	$\overline{D}_{1\,eau} \times 10^6$ (cm^2.s^{-1})	$\overline{D}_{2\,eau} \times 10^{10}$ (cm^2.s^{-1})
1.........	0	8,4	0,60	1,6
2.........	10^{-3} N	8,4	0,62	2,6
3.........	10^{-2} N	8,4	0,65	8,4
4.........	1 N	8,4	0,64	$> 10^{-7}$

(*) Concentration saline de la solution de conditionnement de la membrane.

Le flux de sel ne présente pas ces anomalies et $\overline{D}_{sel}$ reste constant. De plus l'observation de l'ensemble des courbes nous montre, qu'à notre précision expérimentale près, ce flux reste inchangé, que le flux d'eau apparaisse ou non. Autrement dit, il n'y a pas de couplage entre les deux flux et il n'y a pas ou très peu de flux osmotique de sel.

Des résultats similaires ont été obtenus avec des membranes préparées à partir de produits de différents taux de greffage. Le retard anormal observé est d'autant plus important que le taux de greffage est plus élevé.

De ces résultats nous pouvons déduire trois conclusions importantes qui nous servirons de guide dans la suite de notre étude :

— le passage du sel est indépendant de celui de l'eau. Ces flux intéressent vraisemblablement deux zones distinctes de la membrane. On peut penser que le passage du sel se fait à travers des micropores : des expériences d'autodiffusion confirment cette hypothèse;

— le passage de l'eau est osmotique et dépend de la concentration saline interne. Lorsque cette concentration est nulle ou très faible, le coefficient de diffusion de l'eau est très faible ($< 10^{-10}$ cm^2/s) et augmente avec la concentration saline interne, pour atteindre une valeur limite ($0{,}63.10^{-6}$ cm^2/s). La présence de sel affecte probablement les liaisons entre l'eau et les groupes hydrophiles de la membrane. On observe d'ailleurs un dégonflement de la membrane (environ 10 %) quand celle-ci est mise en présence de solutions salines. La nature du sel doit affecter ce comportement. De prochaines expériences seront conduites dans ce sens. Du point de vue de la localisation des zones où a lieu le transport d'eau on peut penser qu'il s'agit des zones hydrophiles interlamellaires;

— il est très significatif qu'à la précision près de nos expériences, nous n'observions pas de changement dans le flux salin lorsque le flux osmotique d'eau apparaît. On devrait s'attendre à une augmentation du flux de sel : un flux osmotique de sel venant se surajouter au flux microporeux. Tout se passe donc comme si ce flux osmotique salin était très faible, trop faible pour être détectable dans nos conditions expérimentales. Il est alors logique de penser que les zones à travers lesquelles se fait le transport d'eau sont très sélectives et excluent fortement le sel.

Ces résultats originaux mettent en évidence l'importance de la structure et de la texture des membranes dans les phénomènes de transport. D'une part l'organisation macromoléculaire à courte échelle conduit vraisemblablement à de très fortes interactions entre les molécules d'eau et les parties hydrophiles et peut-être même, les parties hydrophobes. Par un choix judicieux du système hydrophile-hydrophobe on peut donc espérer obtenir des sélectivités contrôlées. D'autre part, l'organisation à plus grande échelle conduit à la présence de zones hétérogènes. La géométrie de ces zones dépend de la nature du polymère et de son histoire thermique; il serait intéressant de pouvoir la contrôler.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) Ph. Gramain et J. Le Moigne, *Europ. Polym. J.*, 8, 1972, p. 703.
(2) A. Mathis, J. Le Moigne et Ph. Gramain, *Europ. Polym. J.* (à paraître).

C. N. R. S.,
Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67083 Strasbourg-Cedex,
Bas-Rhin.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Remarques complémentaires sur le calcul de l'entropie de mélange d'une solution de polymères à partir du concept de volume libre.* Note (*) de M. **Jean Dayantis**, présentée par M. Georges Champetier.

Cette Note obéit à une double préoccupation : d'une part, redresser certaines erreurs de calcul qui se sont glissées dans de précédentes publications; d'autre part, comparer les prévisions théoriques avec des résultats expérimentaux récents.

Rappelons d'abord que le volume libre, qu'on peut définir, en première approximation, comme le volume généré dans un corps par l'agitation thermique, est, à une température donnée, très différent dans un liquide simple et dans un polymère. Cette remarque a conduit à une approche nouvelle du problème des solutions de polymères [([1]), ([2])]. Dans cette approche l'entropie de mélange est déterminée en introduisant, outre la fraction de volume φ_2 du polymère, deux paramètres caractéristiques ρ et c' Le premier de ces paramètres est défini comme le quotient v_2/v_1 de la fraction de volume libre (FVL) dans le polymère pur par la FVL dans le solvant pur, à la même pression et température (*fig.*); le second est donné par $c' = (wc/3)\,(V_1/V'_2)$ où c est le paramètre de Prigogine ([3]) caractérisant le nombre de degrés de liberté externes des chaînons macromoléculaires, V_1 étant le volume molaire du solvant à la température et pression du mélange, V'_2 celui d'une mole de segments et w une constante généralement comprise entre 1/2 et 1/3.

Le point essentiel de la théorie consiste à admettre que le processus de mélange réel est équivalent au processus fictif suivant :

a. Le solvant est comprimé du volume initial Φ_1^0 à un certain volume de mélange Φ_1^m, de sorte que sa FVL passe de v_1 à v_m, valeur de la FVL dans le mélange; de même, le polymère est dilaté du volume Φ_2^0 au volume Φ_2^m, de sorte que sa FVL passe de v_2 à v_m.

b. Solvant comprimé et polymère dilaté sont mélangés sans changement de volume.

c. Le mélange est comprimé (ou dilaté, selon les cas), jusqu'au volume réel du mélange, de façon à tenir compte du volume d'excès de mélange.

A partir de la figure on voit aisément que l'on doit avoir

$$\Phi_1^m = \Phi_1^0 \frac{1 - v_1}{1 - v_2}, \tag{1}$$

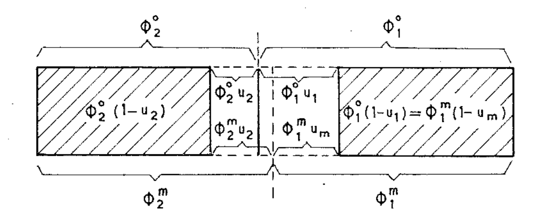
$$\Phi_2^m = \Phi_2^0 \frac{1 - v_2}{1 - v_m}. \tag{2}$$

Les valeurs de Φ_1^m et de Φ_2^m données dans la référence (1) sont erronées, sans que cela influe sur la suite des calculs. Rappelons alors quelques résultats précédemment établis [2] :

L'entropie de mélange ΔS est donnée par

$$\Delta S = -R\left\{n_1 \operatorname{Log} \varphi_1 + n_2 \operatorname{Log} \varphi_2 - n_1 \operatorname{Log}[1-\varphi_2(1-\rho)] - \frac{V'_2}{V_1} n_2 c' x \operatorname{Log}\left[1+\varphi_1\frac{1-\rho}{\rho}\right]\right\}, \tag{3}$$

où n_1 représente le nombre de moles du solvant, n_2 celui du polymère, R la constante des gaz et x le nombre de segments par macromolécule.



L'entropie molaire partielle $\overline{\Delta S}_1$ du solvant est donnée par

$$\overline{\Delta S}_1 = -R\left\{\operatorname{Log}(1-\varphi_2) + \left(1-\frac{1}{x}\frac{V_1}{V'_2}\right)\varphi_2 - \operatorname{Log}[1-\varphi_2(1-\rho)] - \frac{1-\rho}{1-\varphi_2(1-\rho)}\varphi_1\varphi_2 - \frac{c'(1-\rho)}{1-\varphi_2(1-\rho)}\varphi_2^2\right\}. \tag{4}$$

L'entropie molaire partielle d'excès (celle en excès du terme combinatoire de Flory-Huggins) est donnée par

$$\overline{\Delta S}_1^E = R\left\{\operatorname{Log}[1-\varphi_2(1-\rho)] + \frac{1-\rho}{1-\varphi_2(1-\rho)}\varphi_1\varphi_2 + \frac{c'(1-\rho)}{1-\varphi_2(1-\rho)}\varphi_2^2\right\} \tag{5}$$

La partie entropique χ_S du coefficient d'interaction χ est donnée par

$$\chi_S = -\frac{\overline{\Delta S}_1^E}{R\,\varphi_2^2}. \tag{6}$$

Si $\varphi_2 \to 0$, χ_S tend vers χ_S^0 donné par

$$\chi_S^0 = (1-\rho)(1-c') + \frac{1}{2}(1-\rho)^2 \tag{7}$$

[et non $(1-\rho)(\rho-c') + 1/2\,(1-\rho)^2$ comme donné dans la référence (2)]. La relation (7) permet d'interpréter qualitativement les résultats de B. A. Wolf [4] sur les systèmes dilués polyméthacrylate de méthyle-chlorure de butyle et polyisobutylène-n-pentane. Cet auteur a mesuré la variation du deuxième coefficient du viriel A_2 et en particulier de sa

partie entropique $A_{2,S}$ en fonction de la température, de 16 à 48°C et à pression atmosphérique pour le premier de ces systèmes et en fonction de la pression de 1 à 800 bars et à 700°C pour le deuxième. Pour le premier système, à 16°C, $A_{2,S}$ est positif et décroît avec la température; pour le deuxième, $A_{2,S}$ est négatif à pression atmosphérique et tend vers zéro lorsque la pression augmente à 800 bars. Le tableau suivant résume le résultat de nos évaluations de ρ et c' pour ces deux systèmes à pression atmosphérique.

TABLEAU

		FVL	ρ	c	V_1 (cm³)	V'_2 (cm³)	c'	χ_S^0
20°C 1 bar	PMM.......	0,114	0,58	1,89	–	72,5	0,30	0,38
	BuCl........	0,195		(3)	104,4	–	–	
20°C 1 bar	PIB........	0,17	0,48	1,0	–	93,9	0,15	0,57
	n-pentane...	0,352		(3)	125,4	–	–	

La FVL du PMM a été calculée à partir de la FVL à la température de transition vitreuse T_g donnée par Bondi [5] et le coefficient d'expansion, mesuré par Wittman et Kovacs [6]. La FVL du PIB a été calculée de même à partir des données de Bondi et de Eichinger et Flory [7]. Celle du BuCl en utilisant le système additif de Sugden [8] pour le volume au zéro absolu et les densités données par Timmermans [9]. Celle enfin du *n*-pentane, en utilisant la relation de Doolittle [10] pour le volume au zéro absolu et les données de densité de Timmermans. Les valeurs de c pour les polymères sont celles données par Bondi [5]; pour les solvants on a posé $c = 3$. Les V'_2 ont été calculés à partir des données des références (6) et (7). On a enfin posé, de manière arbitraire, $w = 1/3$ pour chacun des deux systèmes. Il n'y a pas à l'heure actuelle, à notre connaissance, d'évaluation précise possible de w. Les χ_S obtenus à partir de (7) conduisent à des valeurs positives de $A_{2,S}$ pour le couple PMM-BuCl et à des valeurs négatives pour le couple PIB-*n*-pentane [puisque $A_{2,S} \sim (1/2 - \chi_S)$].

Lorsque la température croît, le coefficient ρ du couple PMM-BuCl décroît, puisque l'on a [[6], [9]] $\rho < \alpha_2/\alpha_1$, α représentant le coefficient d'expansion. χ_S croît alors, d'après (7) et $A_{2,S}$ décroît, conformément à l'expérience. De même, lorsque la pression augmente dans le système PIB-*n*-pentane, ρ croît, puisque $\rho > K_2/K_1$ où les K représentent les coefficients de compressibilité isotherme [[7], [10]]; χ_S alors décroît et $A_{2,S}$ croît, conformément aussi à l'expérience.

On peut conclure de ce qui précède qu'il y a accord qualitatif entre les résultats expérimentaux et la variation théorique de $A_{2,S}$ en fonction de la pression et de la température pour $\varphi_2 \simeq 0$. Rappelons que l'on a aussi trouvé un accord qualitatif analogue pour ce qui est de la varia-

tion de χ_S en fonction de φ_2 et ce pour de nombreux systèmes polymère-solvant [2]. Cet accord n'est pas modifié par les remarques de la présente Note.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) J. Dayantis, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 276.
(2) J. Dayantis, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 400.
(3) I. Prigogine (avec la collaboration de A. Bellemans et V. Mathot), *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland Publishing C°, Amsterdam, 1957.
(4) B. A. Wolf, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 10, 1972, p. 847.
(5) A. Bondi, *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 2, 1964, p. 3159.
(6) J. C. Wittman et A. J. Kovacs, *J. Polym. Sci.*, Part C, 16, 1969, p. 4443.
(7) B. E. Eichinger et P. J. Flory, *Macromolecules*, 1, 1968, p. 285.
(8) S. Sugden, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1786. *Voir* de R. N. Haward, *Occupied Volume of Liquids and Polymers*, [*J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.*, C 4 (2), 1970, p. 191].
(9) J. Timmermans, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1950.
(10) *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber C°, Cleveland, Ohio.

Centre de Recherches sur les Macromolécules,
(C. N. R. S.),
6, rue Boussingault,
67083 *Strasbourg-Cedex,*
Bas-Rhin.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul de la polarisation atomique des dimères d'halogénures de lithium gazeux.* Note (*) de M. **Martial Chabanel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'estimation de la polarisation atomique est l'une des principales difficultés du passage des mesures diélectriques à la détermination des moments dipolaires. Le plus souvent cette polarisation est négligée ou estimée empiriquement comme représentant 5 à 10 % de la polarisation électronique [([1]), ([2])]. Sa contribution est en fait plus élevée lorsqu'il existe des modes de vibration de basse fréquence ([3]), liés par exemple à une rotation empêchée ou à des liaisons hydrogène. La valeur calculée pour le moment dipolaire, surtout s'il est faible, est alors surestimée. C'est ainsi que les dimères d'acides carboxyliques ont un moment apparent non nul attribué à ce facteur ([4]). Dans le cas des paires d'ions et des agrégats ioniques, son importance est grande par suite des charges électriques élevées qui se déplacent avec les atomes.

Le calcul de la polarisation atomique est possible à partir d'un modèle ionique où les ions sont assimilés à des sphères chargées polarisables ([5]). L'application de ce modèle est justifiée car il donne de bons résultats dans la prévision de différentes propriétés des molécules diatomiques d'halogénures alcalins (énergie, fréquence de vibration, distance, moment dipolaire) ainsi que de leurs polymères et du cristal.

Chez les halogénures de lithium, on peut négliger la polarisabilité de l'ion Li^+ (0,03 Å). Soit α la polarisabilité de l'anion X^-, r la distance à l'équilibre, μ la masse réduite du système LiX, k la constante de force et $\bar{\nu}$ le nombre d'onde de la vibration en cm^{-1}.

La polarisation atomique du monomère est égale au tiers de la polarisation atomique dans la direction x de la liaison; en effet, les forces appliquées dans les directions y et z créent seulement une polarisation d'orientation.

L'application d'un champ extérieur $\mathcal{E}_0$ dirigé selon la liaison provoque une variation de r égale à dr d'où la variation de moment dipolaire :

$$d\mu_{at} = e\left(1 + \frac{2\alpha}{r^3}\right) dr = \alpha_{xx}\, \mathcal{E}_0,$$

α_{xx} désigne la polarisabilité atomique dans la direction de la liaison. En écrivant que $k\,dr = e\,\mathcal{E}_0$ il vient pour la polarisabilité atomique

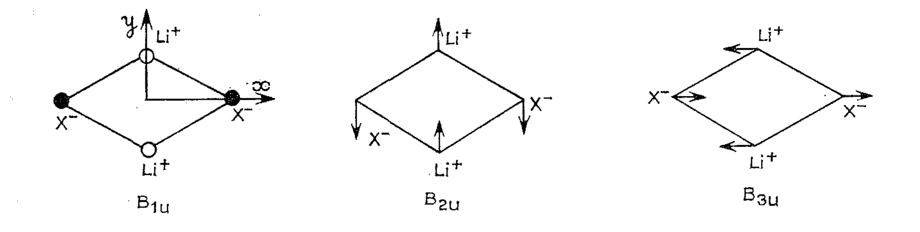
$$\alpha_{at} = \frac{A}{6\,\bar{\nu}^2\,\mu}\left(1 + \frac{2\alpha}{r^3}\right), \qquad \text{avec} \quad A = \frac{e^2}{2\,\pi^2\,c^2},$$

d'où la polarisation atomique

$$P_{at} = \frac{4\pi}{3} \mathcal{N} \alpha_{at}.$$

Le rapport α_{at}/α est de l'ordre de 30 % pour LiCl, LiBr et LiI, c'est-à-dire déjà plus important que pour les molécules covalentes.

Les dimères ont une configuration en losange (distance Li-Li $= 2a$, Br-Br $= 2b$, Li-Br $= r$) qui a été prévue par le calcul (6) et vérifiée expérimentalement (7). A cause de la symétrie le tenseur de polarisation atomique a pour directions principales x, y et z. Dans un champ extérieur les atomes effectuent des déplacements correspondant aux trois modes normaux B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} actifs en infrarouge (fréquences ν_{1u}, ν_{2u} et ν_{3u}) indiqués ci-dessous (8). Le choix le plus pratique de coordonnée interne pour chaque mode est la différence entre les déplacements d'un atome Li^+ et d'un atome X^-.



Le moment qui apparaît lorsque les 4 atomes de charge q_j se déplacent respectivement de $\vec{dr}_j$ s'écrit :

$$d\vec{\mu}_{at} = \alpha \sum_{i=1}^{2} d\vec{\mathcal{E}}_i + \sum_{j=1}^{4} q_j \, d\vec{r}_j,$$

où $d\vec{\mathcal{E}}_i$ désigne la variation du champ $\vec{\mathcal{E}}_i$ sur l'atome X^- considéré.

En effectuant le calcul comme pour les monomères on obtient

$$\alpha_{xx} = \frac{A}{\bar{\nu}_{3u}^2 \mu}\left(1 - 2\alpha \frac{3b^2 - r^2}{r^5}\right),$$

$$\alpha_{yy} = \frac{A}{\bar{\nu}_{2u}^2 \mu}\left(1 - 2\alpha \frac{3b^2 - 2r^2}{r^5}\right),$$

$$\alpha_{zz} = \frac{A}{\bar{\nu}_{1u}^2 \mu}\left(1 - \frac{2\alpha}{r^3}\right).$$

Les paramètres choisis pour effectuer le calcul sont, dans la mesure du possible, des paramètres expérimentaux. Les distances dans les dimères sont connues [(7), (9)] sauf pour LiF où l'on a supposé un angle $\widehat{FLiF}$ égal à 109°, et une distance r intermédiaire entre les valeurs de la molécule

et du cristal. Certaines fréquences en infrarouge sont données en phase gazeuse ([10]), mais il apparaît que la détermination en est probablement très imprécise. Aussi, sauf pour LiI à défaut d'autre résultat, nous avons préféré utiliser les mesures effectuées en matrice. Il reste alors à les corriger de l'effet de solvant. La sensibilité de la fréquence de vibration du mono-

TABLEAU

		LiF	LiCl	LiBr	LiI
Monomère.	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	890	633	561	498
	r (Å)	1,53	1,97	2,17	2,39
	α_{at} (Å^3)	0,4	1,0	1,2	1,5
	α_{at}/α	0,63	0,33	0,29	0,23
Dimère.	$\bar{\nu}_{1u}$	290	185	160	140 (*)
	$\bar{\nu}_{2u}$	570	370	320	248
	$\bar{\nu}_{3u}$	655	540	490	375
	$\alpha^{(14)}$	0,64	2,96	4,16	6,43
	b	1,43 (*)	1,805	1,925	2,15
	r	1,75 (*)	2,23	2,35	2,54
	α_{xx}	2,7	2,2	1,8	0,8
	α_{yy}	4,7	10,0	11,8	16,9
	α_{zz}	13,3	18,2	17,0	12,9
	α_{at}	7	10	10	10
	P_{at} (cm^3)	18	26	26	26
	$\alpha_{at}/2\alpha$	5,5	1,7	1,2	0,8

(*) Valeurs estimées.

mère et des deux modes B_{2u} et B_{2u} est bien étudiée [([11]), ([12])]; on a moins de renseignements sur le mode B_{1u} qui paraît peu sensible ([13]). L'étude des divers résultats nous a conduit à appliquer les corrections suivantes aux fréquences mesurées en matrice d'argon (krypton pour B_{1u}) : $+ 10\ cm^{-1}$ pour B_{1u}, $+ 20\ cm^{-1}$ pour B_{2u} et $+ 50\ cm^{-1}$ pour B_{3u}.

L'incertitude sur les valeurs calculées dépend évidemment du degré de validité du modèle ionique adopté. En le supposant correct elle est de l'ordre de 10 %, sauf pour Li_2I_2 où elle est plus élevée.

Le rapport $\alpha_{at}/2\alpha$ des deux types de polarisation est de l'ordre de 1. L'accroissement de la polarisation atomique qui accompagne la formation d'une molécule de dimère est dû à ce que les deux atomes de lithium vibrent en phase et qu'il apparaît un mode supplémentaire de basse fréquence (B_{1u}). Le dimère constitue d'ailleurs une étape vers le cristal dont la polarisation ionique est également élevée ([15]). Pour les dimères comme pour le cristal, elle varie peu d'un halogénure à l'autre. Ceci provient de la compensation entre deux facteurs : l'abaissement des fréquences de vibration est compensé par l'accroissement de polarisabilité de l'anion qui traduit le caractère covalent. Les valeurs obtenues, si on les exprime en termes de polarisation d'orientation, correspondent à un moment apparent de l'ordre de 1 D à 300 K.

Ces résultats ne peuvent être appliqués sans correction aux solutions. Le moment électrique dû à la déformation de la molécule engendre alors un champ de réaction qui accroît cette déformation et corrélativement la polarisation atomique.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) J. Barriol, *Les moments dipolaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1957, p. 101.
(2) C. J. F. Böttcher, *Theory of electric polarisation*, Elsevier, 1952.
(3) J. M. Thiébaut, *Thèse*, Nancy, 1971.
(4) H. A. Pohl, M. E. Hobbs et P. M. Gross, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 408.
(5) E. S. Rittner, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1030.
(6) C. T. O'Konski et W. Higuchi, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1175.
(7) P. A. Akishin et N. G. Rambidi, *Z. Phys. Chem.*, 213, 1960, p. 111.
(8) J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1386.
(9) S. H. Bauer, T. Ino et R. F. Porter, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 685.
(10) W. Klemperer et W. G. Norris, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1071.
(11) S. Schlick et O. Schnepp, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 463.
(12) A. Snelson, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 3652.
(13) M. Freiberg, A. Ron et O. Schnepp, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 3526.
(14) J. R. Tessman, A. H. Kahn et W. Shockley, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 890.
(15) J. Errera, *Z. Elektrochem.*, 36, 1930, p. 818.

Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
38, *boulevard Michelet,*
44037 *Nantes-Cedex,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Deux nouveaux acides halogénés complexes du rhodium.* Note (*) de MM. **André Galinos**, **D. Kaminaris** et **Evy Manessis**, présentée par M. Gaston Charlot.

Ces recherches concernent la préparation des acides halogénés complexes simples $H_2(RhCl_5Et_2O)$, 3 Et_2O, et mixte $H_2(RhCl_3Br_2Et_2O)$, 3 Et_2O du rhodium, et l'étude de quelques-unes de leurs propriétés physiques et chimiques.

Le chlorure de rhodium forme, avec les chlorhydrates des bases organiques, des complexes appartenant aux types $M_3(RhCl_6)$, $M_3(RhCl_9)$, $M_4(RhCl_7)$ et $M_2(RhCl_5)$. Les complexes $M_3(RhCl_6)$ sont beaucoup plus fréquents [(1) à (6)].

Des sels de $H_2(RhCl_5(OH_2))$ avec le potassium, le rubidium, le césium et l'ammonium sont aussi connus (7).

Il semble que Crude et Autenrieth (7) aient réussi à isoler l'acide $H_2(RhCl_5)$, 4 H_2O ou $H_2(RhCl_5(OH_2))$, 3 H_2O, en évaporant une solution chlorhydrique de chlorure de rhodium en atmosphère chlorhydrique, sous forme d'aiguilles rouges foncées très hygroscopiques. Un composé de formule $H(Rh(CO)_4)$ et l'acide $H_3(Rh(SCN)_6)$ sont aussi connus [(8), (9)].

Nous avons décrit précédemment [(10), (11), (12)] la préparation et l'étude de plusieurs acides halogénés complexes de différents métaux simples et mixtes. D'autre part nous avons montré que les acides en question réagissent facilement avec les bases organiques, en formant des corps bien crystallisés [(13), (14), (15)].

Dans le présent travail nous rapportons la préparation de nouveaux acides halogénés complexes du rhodium et nous étudions quelques-unes de leurs propriétés.

Partie expérimentale. — Toutes les manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants.

Pour la préparation de ces nouveaux complexes nous avons suivi la méthode connue de l'étherohydrohalogénase (11) du sel anhydre $RhCl_3$ avec l'éther éthylique anhydre et saturé de gaz chlorhydrique ou bromhydrique.

Il a été nécessaire d'opérer sous agitation magnétique pendant un temps variable, de 2 h dans le cas de $RhCl_3$ + HBr, Et_2O à un jour dans le cas de $RhCl_3$ + HCl, Et_2O.

Ceci est dû sans doute au fait que la tendance à la formation de complexes dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels sont : la relation

des volumes de l'atome central et des coordinats, la charge de l'ion central et son influence polarisante sur le milieu. De même, du fait que la réaction est hétérogène, la surface offerte à la réaction a une influence considérable sur la vitesse. Cette surface varie suivant la finesse des cristaux de l'halogénure métallique, le réseau cristallin et aussi suivant la concentration de HX dans l'éther.

On observe deux couches : l'inférieure de consistance huileuse et de couleur rouge foncé est constituée par les complexes recherchés et la couche supérieure est constituée par de l'éther chlorhydrique ou bromhydrique.

Après la séparation dans une ampoule à décanter et centrifugation pendant 15 mn, la couche inférieure est soumise à un épuisement sous vide de 15 mm de mercure pendant 2 h, puis sous 1 mm de mercure afin d'éliminer complètement l'éther retenu. Les produits ainsi obtenus sont séchés dans un courant d'azote pendant 10 mn environ.

L'analyse des complexes obtenus, suivant les méthodes classiques et aussi par activation neutronique, a donné des résultats qui conduisent aux formules suivantes :

$$H_2(RhCl_5Et_2O), 3\,Et_2O \quad ou \quad H_2(RhCl_5), 4\,Et_2O,$$

$$H(RhCl_3Br_2Et_2O), 3\,Et_2O \quad ou \quad H_2(RhCl_3Br_2), 4\,Et_2O.$$

La quantité d'éther contenue a été calculée par différence.

Les composés préparés présentent une solubilité sensible dans l'éther, donnant ainsi une coloration caractéristique. Ils sont aussi solubles dans l'alcool anhydre, le méthanol, l'acétone, l'acide acétique et d'autres solvants polaires, non solubles dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, etc.

Ces complexes exposés à l'air dégagent HCl ou HBr par suite de l'hydrolyse due à l'humidité de l'air. Ils brûlent en laissant comme résidu de l'oxyde. Ils conduisent le courant électrique comme des électrolytes vrais.

Leur structure complexe peut être prouvée par non formation de précipité de Me_2S_3 en présence de H_2S en solution dans l'éther.

Interprétation de la structure du complexe. — La stabilité de l'acide halogéné complexe éthéré peut être interprétée selon les conceptions récentes de la liaison chimique en admettant trois sortes de liaisons soit :

a. liaison homopolaire entre l'ion central du complexe et les ions halogène;

b. liaison hétéropolaire entre l'anion complexe et le cation complexe;

c. liaison hydrogène entre le proton et les atomes d'oxygène de l'éther, ce qui augmente considérablement le volume du proton et diminue aussi

sa mobilité, il en résulte alors une augmentation de la stabilité de la molécule complexe suivant le schéma

$$[RhX_5]^{2-}\begin{bmatrix}EtO \ldots H \ldots OEt\\ EtO \ldots H \ldots OEt\end{bmatrix}^{2+}$$

où X est un atome d'halogène et $Et = C_2H_5$.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) O. Fraenkel, *Monatsh.*, 35, 1914, p. 128.
(2) A. Cutbier et H. Bertsch, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 129, 1923, p. 67.
(3) J. Meyer et H. Kienitz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 281, 1939, p. 242.
(4) F. M. Jaeger et J. A. Van Dijk, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 227, 1936, p. 326.
(5) J. Meyer, M. Kawczyk et K. Hoehne, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 232, 1937, p. 410.
(6) J. Meyer et K. Hoehne, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 231, 1937, p. 372.
(7) G. Grube et H. Autenrieth, *Z. Elektrochem.*, 43, 1937, p. 883.
(8) W. Hieber et H. Lagally, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 251, 1943, p. 96.
(9) G. A. Barbieri, *Accad. Line*, 8, 1931, p. 433.
(10) A. Galinos, *Z. Angew Chem.*, 69, 1957, p. 507.
(11) A. Galinos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3032.
(12) A. Galinos, D. Kaminaris et A. Papadimitriou, *Z. anorg. allgem. Chem.* (paper accepted for publication, 1972).
(13) A. Galinos, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10, 1961, p. 69.
(14) A. Galinos et P. Isopoulos, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2157.
(15) A. Galinos et D. Kaminaris, *Z. anorg. allgem. Chem.* (paper accepted for publication, 1972).

Département
de Chimie inorganique,
Université de Pairas,
Grèce.

CRISTALLOCHIMIE. — *Configuration absolue de la* (—)-*ferrocéno*-2.3 *méthyl*-5 (*exo*) *cyclohexène*-2 *one* 1. Note (*) de MM. Claude Lecomte, Yves Dusausoy, Roland Broussier, Bernard Gautheron et Jean Protas, présentée par M. Jean Wyart.

L'énantiomère lévogyre de la (—)-ferrocéno-2.3 méthyl-5 (exo) cyclohexène-2 one-1 de groupe d'espace $P\,2_1 2_1 2_1$ a pour paramètres $a = 9{,}97$ Å, $b = 19{,}05$ Å, $c = 6{,}54$ Å. La structure a été résolue par une méthode de détermination directe de phases. Le facteur résiduel obtenu à partir de 478 réflexions indépendantes est de 0,080. La configuration absolue a été déterminée en utilisant la méthode de dispersion anormale de Bijvoet. Elle correspond au dérivé 2 Rp-5 Sc.

La ferrocénocyclohexénone **1** a joué un rôle essentiel dans les problèmes de chiralité métallocénique. La détermination de sa configuration absolue a été établie au départ par des méthodes empiriques ([1]). Par la suite, la cétone **2** a été reliée à la cétone **1** par comparaison des propriétés chiroptiques ([2]) et ce résultat a été étayé en soumettant l'alcool endo issu de (—)-**2** à un dédoublement cinétique selon Horeau.

Actuellement, la chiralité de la cétone (+)-**2** peut être considérée comme indiscutable car cette cétone a été reliée par filiation chimique non équivoque ([3]) à l'acide (+)-diméthyl-3.1′ ferrocène carboxylique-1 et la configuration absolue de l'énantiomère lévogyre de cet acide a été établie par analyse cristallographique ([4]).

Mais la légitimité des arguments qui relient **1** à **2** n'apparaît pas certaine.

Dans un travail récent, nous avons isolé les quatre ferrocénocyclohexénones β et α-méthylées **4** (et leurs énantiomères). La discussion des propriétés stéréochimiques de ces cétones et des 16 alcools qui en dérivent exigeait au moins une référence absolue pour arriver à des conclusions indiscutables. Nous avons tout d'abord relié par voie chimique les huit cétones β et α-méthylées à la cétone **1** ([5]). La présente Note établit par voie cristallographique la configuration absolue de l'une de ces cétones (—)-**5**.

Cette détermination présente deux intérêts :

— elle donne la référence absolue recherchée;

— elle permet d'établir définitivement la chiralité de la cétone **1**.

L'échantillon analysé F 110°, $(\alpha)_D^{25°}$ — 580° ($CHCl_3$, C = 1) a été isolé au départ du mélange des deux cétones diastéréoisomères obtenu par cyclisation de l'acide (+)-ferrocényl-4 méthyl-3 butyrique.

Ce complexe cristallise dans l'hémiédrie énantiomorphe du système orthorhombique, groupe d'espace $P\,2_1 2_1 2_1$, avec les caractéristiques suivantes :

$$a = 9{,}97\ \text{Å}, \quad b = 19{,}05\ \text{Å}, \quad c = 6{,}54\ \text{Å},$$
$$V = 1242\ \text{Å}^3, \quad d_{\text{calc}} = 1{,}45, \quad Z = 4.$$

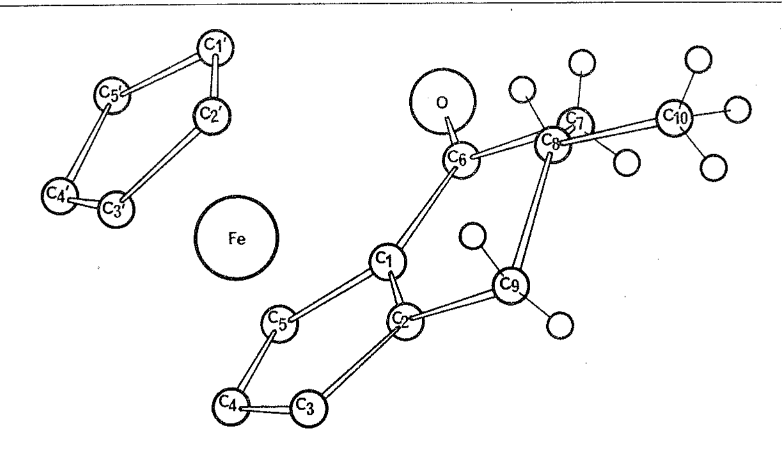
L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur diffractomètre automatique, avec le rayonnement K_α du cuivre; 478 réflexions sur 945 satisfont au critère statistique $\sigma(I)/I < 0{,}20$. Elles ont été retenues pour déterminer la structure, après correction des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. La résolution de la structure a été faite par une méthode directe de détermination de phases [([6]), ([7]), ([8])]. 220 phases ont été déterminées. Les sections de la densité électronique, effectuées avec les facteurs de structure normalisés E (H) comme coefficients des séries de Fourier, ont fait apparaître l'ensemble des atomes de la molécule.

L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et isotrope conduit à l'indice résiduel R = 0,088.

L'introduction de la diffusion anormale de l'atome de fer conduit, pour l'énantiomère exact, au facteur résiduel R = 0,080 et pour l'autre énantiomère au facteur R = 0,104. Le tableau donne les valeurs des coordonnées fractionnaires et de l'agitation thermique de chaque atome (R = 0,080).

TABLEAU

	x	$10^5\,\sigma x$	y	$10^5\,\sigma y$	z	$10^5\,\sigma z$	B (Å^2)	σ B
Fe......	0,042 85	36	0,338 13	15	0,350 24	60	3,816	0,044
C (1)....	0,076 93	268	0,425 69	95	0,170 94	401	3,511	0,444
C (2)....	0,140 01	283	0,435 76	93	0,378 91	376	3,033	0,426
C (3)....	0,236 56	344	0,379 55	98	0,405 50	453	4,373	0,532
C (4)....	0,231 78	318	0,333 12	109	0,219 43	384	5,021	0,536
C (5)....	0,143 39	444	0,363 14	102	0,074 15	520	5,081	0,632
C (1')....	—0,163 93	419	0,328 13	130	0,420 20	490	6,178	0,664
C (2')....	—0,090 27	269	0,324 59	95	0,599 68	371	3,746	0,496
C (3')....	0,008 74	169	0,266 50	177	0,590 92	424	5,371	0,640
C (4')....	—0,008 00	187	0,235 02	209	0,395 24	504	6,935	0,574
C (5')....	—0,115 00	405	0,268 05	163	0,285 82	449	5,363	0,588
C (6)....	—0,034 07	248	0,470 96	132	0,094 83	365	4,472	0,488
C (7)....	—0,072 77	310	0,535 10	131	0,235 01	340	4,294	0,502
C (8)....	—0,048 17	308	0,524 11	135	0,467 09	442	4,483	0,452
C (9)....	0,105 35	323	0,496 68	129	0,510 14	429	4,069	0,500
C (10)...	—0,073 92	353	0,592 20	104	0,574 90	479	4,829	0,558
O.......	—0,097 14	284	0,457 66	110	—0,063 68	344	6,841	0,460



La conformation et la configuration absolue de la molécule sont représentées en projection sur le plan $x\,O\,y$ sur la figure.

On note les deux résultats essentiels :

— les deux cycles pentadiéniques sont parallèles et adoptent une conformation légèrement décalée;

— la configuration absolue de l'énantiomère lévogyre de la ferrocéno-2.3 méthyl-5 (exo) cyclohexène-2 one-1 est 2 Rp-5 Sc.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) H. Falk et K. Schlögl, *Monatsch. Chem.*, 96, 1965, p. 266.
(2) G. Haller et K. Schlögl, *Monatsch. Chem.*, 98, 1967, p. 2044.
(3) H. Falk et K. Schlögl, *Monatsch. Chem.*, 102, 1971, p. 33.
(4) O. L. Carter, A. T. Mc Phail et G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, A, 1967, p. 365.
(5) B. Gautheron et R. Broussier, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 513; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3636 et résultats à paraître.
(6) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 274.
(7) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A, 27, 1971, p. 368.
(8) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 91.

C. L., Y. D. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Équipe de recherche associée au C. N. R. S.,
Université de Nancy I,
Faculté des Sciences,
Centre de 2e cycle, Case officielle n° 72,
54000 *Nancy*-01,
Meurthe-et-Moselle;

R. B. et B. G. :
Laboratoire de Chimie organique générale,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences M. I. P. C.,
5, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon,*
Côte-d'Or.

CRISTALLOCHIMIE. — *Analyses structurales du minium* Pb_3O_4 *à température ambiante et à basse température par diffraction des neutrons.* Note (*) de MM. **Jean-Raymond Gavarri** et **Dominique Weigel**, présentée par M. Paul Laffitte.

1. Étude a température ambiante. — La structure du minium Pb_3O_4 a été affinée par Fayek et Leciejewicz [1]. Ils ont obtenu par diffraction des neutrons sur un échantillon de poudre, 11 raies de diffraction dont ils ont mesuré l'intensité et en ont déduit les cinq paramètres de position des atomes dans la maille quadratique. Le facteur de reliabilité est de 8,1 %, les paramètres cristallins utilisés sont : $a = 8,82$ Å et $c = 6,59$ Å. Fayek et Leciejewicz trouvent, dans le minium, une distance Pb^{II}—O de 2,13 Å, comparable aux plus courtes distances Pb^{IV}—O trouvées dans les oxydes $PbO_2\alpha$, $PbO_2\beta$, Pb_2O_3 et Pb_3O_4 (2,08 à 2,15 Å). Or les plus courtes distances interatomiques Pb^{II}—O habituellement observées dans les oxydes de plomb sont 2,21 Å pour PbO_β, 2,29 Å pour Pb_2O_3 et 2,30 Å pour PbO_α.

Nous avons donc repris l'étude de cette structure. L'échantillon utilisé est un produit « Merck » technique dont nous avons contrôlé la composition $PbO_{1,33}$, recuit pendant 4 jours à 480°C et dont le diffractogramme aux rayons X présente des raies fines, caractéristiques d'une substance quadratique parfaitement cristallisée. Les paramètres cristallins déter-

Tableau I

Distances interatomiques dans Pb_3O_4 (en Å)

	Fayek et Leciejewicz	Nos résultats	
Pb^{IV}—O	2,14	2,20 ± 0,03	(4 fois)
	2,13	2,13 ± 0,03	(2 fois)
Pb^{II}—O	2,18	2,21 ± 0,04	(2 »)
	2,13	2,34 ± 0,05	(1 »)
	3,01	2,73 ± 0,05	(1 »)

Tableau II

Distances interatomiques dans d'autres oxydes de plomb (en Å)

Oxyde	Pb^{VI}—O	Pb^{II}—O
Pb_2O_3 [2]	2,08 à 2,20	2,29 à 2,96
	Moyenne : 2,18	Moyenne : 2,62
PbO (quadratique) [3]	—	2,30
PbO (orthorhombique) [4]	—	2,21 ± 0,02 (1 fois)
	—	2,22 ± 0,02 (1 »)
	—	2,487 ± 0,006 (2 »)

minés à l'aide de diffraction des rayons X sont : $a = 8{,}811 \pm 0{,}005$ Å et $c = 6{,}563 \pm 0{,}005$ Å. Le groupe spatial est $P\,4_2/mbc$ (D_{4h}^{13}).

Sur un diffractomètre aux neutrons du réacteur EL 3 de Saclay, nous avons obtenu 29 raies et groupes de raies séparés. Les cinq paramètres de position ont été affinés avec un facteur final de reliabilité de 6,7 %. La distance la plus courte pour $Pb^{II}-O$ est alors de $2{,}21 \pm 0{,}04$ Å.

La structure est légèrement modifiée par rapport à celle obtenue par Fayek et Leciejewicz : on vérifie en particulier sur la figure 1 que les

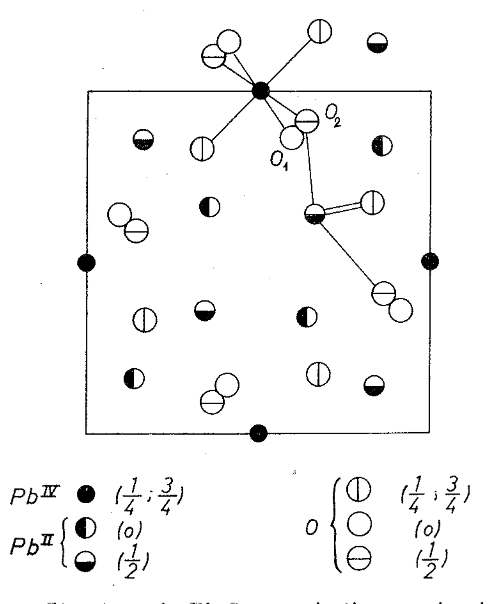


Fig. 1. — Structure de Pb_3O_4 : projection sur le plan (a, b).

atomes O_1 et O_2 ne se projettent plus en un même point sur un plan (a, b). Les tableaux I et II précisent les différences entre nos résultats et ceux de Fayek et Leciejewicz, et montrent que les distances $Pb^{II}-O$ sont maintenant en bon accord avec celles déjà trouvées dans les autres oxydes de plomb.

2. Étude a la température de l'hélium liquide. — L'un d'entre nous a montré, dans une précédente Note (5), que le minium change de maille au-dessous d'une température voisine de 163 K. Quadratique à température ambiante, la maille est orthorhombique aux basses températures.

Nous avons déterminé le groupe spatial à partir d'un diffractogramme de poudre aux neutrons à la température de l'hélium liquide. A partir d'hypothèses simples sur la transition, nous avons utilisé le programme d'affinement de Saclay pour vérifier la validité de ces hypothèses.

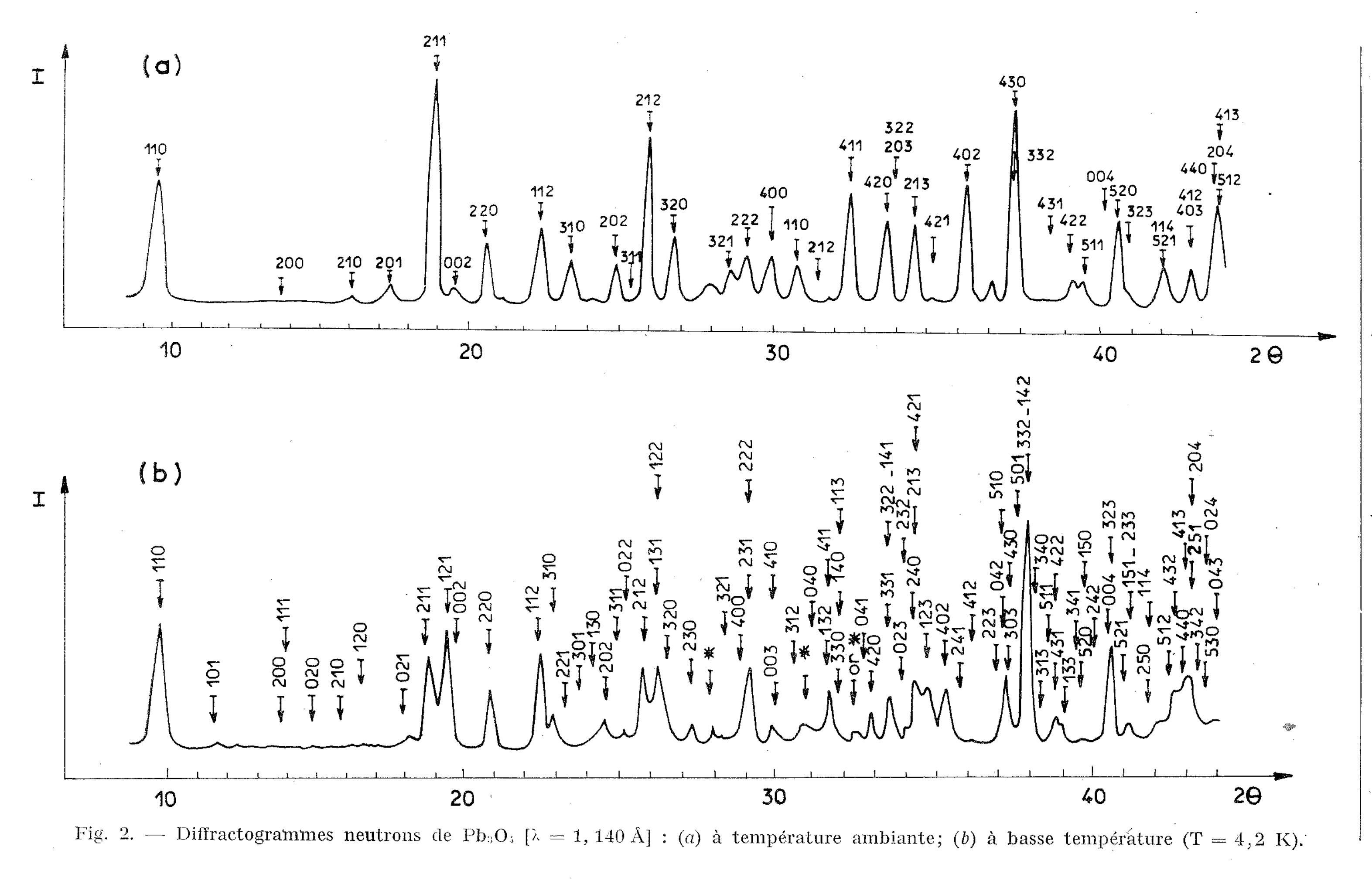


Fig. 2. — Diffractogrammes neutrons de Pb_3O_4 [λ = 1, 140 Å] : (*a*) à température ambiante; (*b*) à basse température (T = 4,2 K).

Le groupe P *ab* 2 (C_{2v}^{8}) est cohérent avec l'ensemble des données en intensité : un facteur de reliabilité de 8,9 % a déjà été obtenu. Des expériences de diffraction des rayons X à la température de l'hélium liquide sont nécessaire pour calculer avec précision les paramètres cristallins, placer les atomes de plomb avec plus de certitude et améliorer ainsi la précision sur les distances interatomiques.

L'interprétation cristallographique de la transition et l'affinement de la structure sont en cours d'étude. Il semble, au stade actuel des mesures, que les distances $Pb^{II}—O$ sont supérieures à 2,21 Å.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) A. K. Fayek et Leciejewicz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 336, 1965, p. 104.
(2) Bouvaist et D. Weigel, *Acta Cryst.*, A 26, 1970, p. 501.
(3) Leciejewicz, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 1304.
(4) M. I. Kay, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 80.
(5) P. Garnier, G. Calvarin et D. Weigel, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 211.

Laboratoire
de Chimie physique du Solide,
C. S. P.,
Université Paris-Nord,
et École Centrale
des Arts et Manufactures,
92290 *Châtenay-Malabry,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude électrochimique du mécanisme d'oxydation de la dihydroxy-3.4 phénylalanine (DOPA) en milieu acide. Généralisation à quelques catéchol-amines.* Note (*) de MM. **André Brun** et **Robert Rosset**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le mécanisme d'oxydation de la DOPA en milieu acide a été démontré par la mise en œuvre de techniques électrochimiques variées. Dans une première étape, la DOPA s'oxyde en dopaquinone qui s'hydrolyse avec formation d'hydroxy-6 DOPA. Celle-ci, plus facilement oxydable que la DOPA est ensuite oxydée par la dopaquinone restante. La réaction globale est une oxydation à 4 électrons par mole de DOPA avec formation d'une hydroxyparaquinone peu stable. Le mécanisme d'oxydation de la DOPA peut être généralisé à d'autres catéchol-amines.

La DOPA est, sous sa forme lévogyre, un produit d'une grande valeur pharmacodynamique très utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson. Après avoir déterminé ses constantes d'acidité ([1]), nous avons étudié le mécanisme de son oxydation par diverses méthodes électrochimiques : voltampérométrie, voltammétrie cyclique et électrolyse à potentiel contrôlé.

Le mécanisme d'oxydation par voie enzymatique en milieu neutre, commun à toutes les catéchol-amines, a été établi par Raper dès 1927 ([2]). Il conduit à la formation du dopachrome selon :

DOPA —Oxydation→ DOPAQUINONE

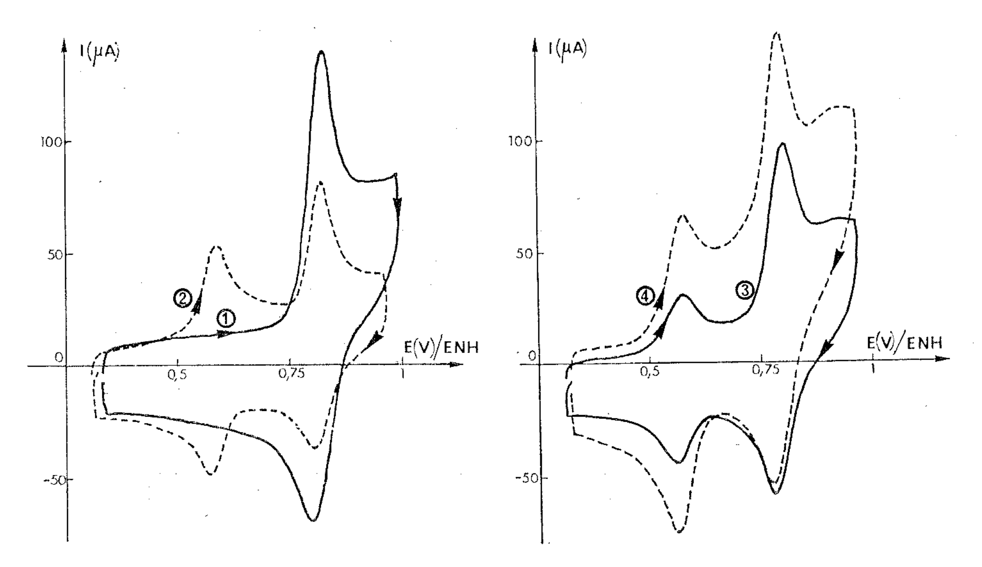
DOPAQUINONE —réarrangement→ LEUCODOPACHROME

LEUCODOPACHROME —Oxydation→ DOPACHROME

DOPACHROME → produits indoliques puis polymères mélaniques

En milieu acide, le mécanisme n'a pas été démontré; on admet généralement ([3]) que l'oxydation s'arrête à la dopaquinone, la cyclisation en leucodopachrome n'ayant pas lieu en milieu acide.

ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE. — Sur électrode tournante de platine platiné, la DOPA en solution 10^{-3} M dans l'acide perchlorique 1 M donne une vague d'oxydation caractéristique d'un système rapide à 2 électrons (pente de la transformée logarithmique voisine de 30 mV). La voltammétrie cyclique sur graphite vitreux de cette même solution (courbe 1) souligne le caractère réversible de la réaction électrochimique. Il s'agit du couple DOPA/dopaquinone dont le potentiel normal à pH 0 et à 25°C est de 0,81 V par rapport au potentiel de l'électrode normale à hydrogène (ENH).



Enregistrements de voltammétrie cyclique sur graphite vitreux
(vitesse de balayage du potentiel : 0,1 V.s^{-1}).

(1) DOPA 10^{-3} M en milieu $HClO_4$ 1 M;
(2) après électrolyse de 2 F/mole à + 1 V/ENH;
(3) pyrocatéchol 10^{-3} M en milieu $HClO_4$ 1 M après électrolyse de 2 F/mole à + 1 V/ENH;
(4) pyrocatéchol 10^{-3} M + hydroxyhydroquinone 10^{-3} M en milieu $HClO_4$ 1 M.

Or dans les mêmes conditions, l'électrolyse à potentiel contrôlé à + 1 V/ENH exige le passage de 4 F par mole pour oxyder entièrement la DOPA, ce qui est incompatible avec l'oxydation simple en dopaquinone. L'enregistrement de voltammétrie cyclique obtenu après électrolyse de 2 F par mole (courbe 2) met en évidence un nouveau couple oxydo-réducteur à 2 électrons ayant un potentiel normal inférieur de 240 mV à celui du couple DOPA/dopaquinone.

Ce comportement est identique à celui du pyrocatéchol (courbes 3 et 4) dont le processus d'oxydation [(4), (5)] est fondé sur l'hydrolyse de l'ortho-benzoquinone, produite dans une première étape, avec addition en 1,4 d'une molécule d'eau sur le noyau aromatique et formation d'hydroxy-hydroquinone plus facilement oxydable que le pyrocatéchol.

Une étude voltampérométrique sur platine poli, associée à des électrolyses à potentiel contrôlé, conduit aux mêmes résultats et permet de proposer pour l'oxydation électrochimique de la DOPA à pH 0 le schéma suivant :

DOPA $\underset{}{\overset{-2e}{\rightleftharpoons}}$ DOPAQUINONE + $2H^+$

DOPAQUINONE + H_2O → HYDROXY-6 DOPA

HYDROXY-6 DOPA + DOPAQUINONE

→ HYDROXY-2 ALANINE-5 PARABENZOQUINONE + DOPA

La paraquinone ainsi obtenue est peu stable; sa solution initialement jaune brunit lentement, ce qui s'explique par la formation de polymères comme cela a déjà été observé pour l'hydroxyparabenzoquinone (4).

Le potentiel normal à pH 0 et à 25°C du couple hydroxy-6 DOPA/paraquinone correspondante est de 0,57 V/ENH.

En milieu faiblement acide, la vitesse de la réaction d'hydrolyse augmente et la voltammétrie cyclique permet de la déceler directement.

Au-delà de pH 4, la réaction de cyclisation de la dopaquinone concurrence la réaction d'hydrolyse; ceci se traduit en voltammétrie cyclique par l'apparition d'un troisième système rapide à un potentiel plus négatif que les deux précédents. A partir de pH 5 la réaction de cyclisation intervient seule et l'on retrouve le mécanisme réactionnel de Raper.

Généralisation aux catéchol-amines. — Les mêmes méthodes électrochimiques montrent que l'adrénaline et la dopamine s'oxydent selon le même processus en milieu acide. Toutefois, pour ces deux substances la réaction d'hydrolyse est très lente et il est possible de préparer par

électrolyse des solutions ayant une concentration appréciable en les orthoquinones correspondantes.

Comme pour la DOPA, le mécanisme d'oxydation de l'adrénaline en milieu acide est donc plus complexe que celui admis jusqu'à présent ([3]). L'oxydation ne s'arrête pas à l'orthoquinone correspondante avec échange de 2 électrons par mole mais va jusqu'à la formation d'une hydroxy-paraquinone par une réaction globale à 4 électrons par mole, dont l'étape d'hydrolyse est lente en milieu acide.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

([1]) A. Brun et R. Rosset, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1810,

([2]) H. S. Raper, *Biochem. J.*, 21, 1927, p. 89.

([3]) R. A. Heacock, *Chem. Rev.*, 59, 1959, p. 181; *Adv. Hétéro. Chem.*, 5, 1965, p. 205 et *Produits et problèmes pharmaceutiques*, février 1972, p. 107.

([4]) G. Sivaramaiah et V. R. Krishnan, *Indian J. Chem.*, 4, 1966, p. 541.

([5]) L. Papouchado, G. Petrie et R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem.*, 38, 1972, p. 389.

Laboratoire de Chimie analytique,
École Supérieure de Physique
et de Chimie de Paris,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le monogermanate de chrome* Cr_2GeO_5. Note (*) de M. **Guy Odent** et Mme **Faïza Annabi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le monogermanate de chrome, obtenu par chauffage de mélanges de bioxyde de germanium GeO_2 et de sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 au-dessus de 1100°C, est ferromagnétique avec $\theta_N = 97$°K. Son spectre de diffraction de rayons X, sa densité et son spectre d'absorption infrarouge ont été déterminés.

Au cours d'une étude menée sur la préparation et les propriétés de quelques germanates d'éléments III, dont nous avons déjà publié quelques résultats [(1), (2)], nous avons été amenés à nous intéresser à l'action du bioxyde de germanium GeO_2 sur les sesquioxyde de chrome Cr_2O_3. Avant l'achèvement de notre travail, Mme Perez y Jorba (3), dans une « contribution à l'étude de phases formées par l'oxyde de germanium avec quelques oxydes d'éléments trivalents », a indiqué que les deux oxydes réagissent entre eux en donnant une seule phase : le monogermanate Cr_2GeO_5 de type cyanite. Ce résultat s'accordait avec nos propres observations. Nous apportons des précisions sur la préparation et quelques propriétés de ce composé.

Le mélange des oxydes de départ — produits commerciaux — en proportion stœchiométrique, est intimement broyé au mortier d'agate, pastillé sous environ 13 t/cm² puis chauffé durant 24 h à 1150°C. Après rebroyage il est à nouveau chauffé 8 jours à 1150°C, puis rebroyé et chauffé deux fois à 1300°C durant 24 h.

Les distances interréticulaires, déterminées avec la raie K_α du cuivre d'une part, avec un diffractomètre « Philips », d'autre part, avec une chambre Guinier-Wolf et emploi du chlorure de sodium comme étalon interne, sont indiquées ci-dessous (tableau).

Spectre de poudres de Cr_2GeO_5

d	I	*d*	I	*d*	I
4,47	25	2,567	11	1,677	13
3,95	20	2,467	50	1,661	17
3,49	90	2,458	60	1,657	17
3,35	40	2,387	10	1,572	13
3,32	100	2,330	29	1,569	11
3,18	13	2,328	32	1,552	16
3,15	13	2,262	21	1,548	12
3,09	22	2,254	23	1,540	12
2,837	20	2,092	19	1,452	27
2,815	50	2,090	19	1,447	36
2,734	10	2,061	25	1,445	39
2,728	10	2,056	19	1,443	31
2,634	41	2,011	34	1,435	39
2,622	31	1,836	19	1,396	26
2,568	11	1,750	15	1,353	17

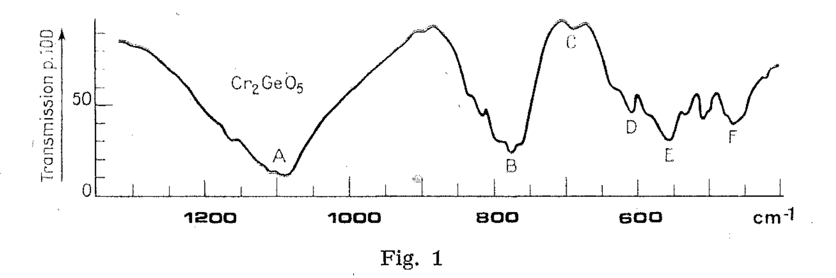


Fig. 1

La densité mesurée à 25°C, avec un pycnomètre de 10 ml à thermomètre et le xylène comme liquide de référence, est $d_4^{25} = 4{,}489$ pour une densité théorique, calculée d'après les données de Perez y Jorba, de $d = 5{,}11$.

L'étude de la susceptibilité magnétique, mesurée par la méthode de Faraday, indique que Cr_2GeO_5 est antiferromagnétique; la température de

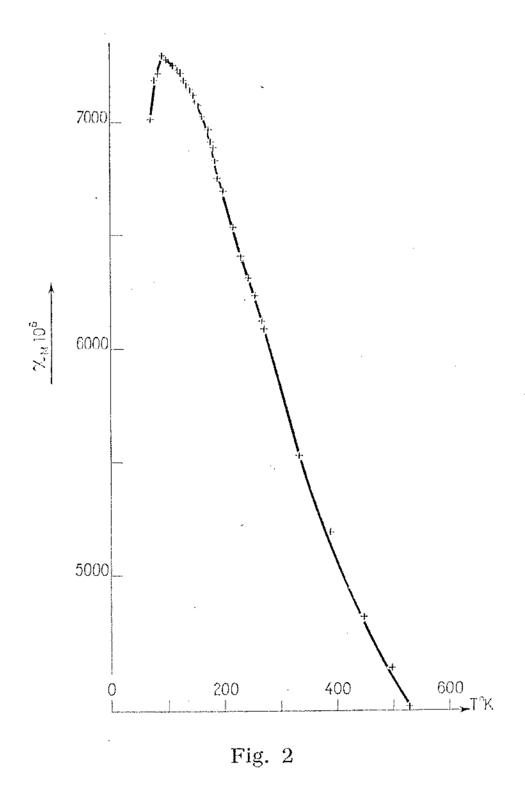


Fig. 2

Néel est $\theta_N = 972$ K $\pm$ 3° (*fig.* 2). De 200 à 530 K, il est paramagnétique et la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss : $\chi_M = 4{,}21/(T + 422)$, la constante de Curie moléculaire C_m étant égale à 4,21. En effectuant, pour chaque détermination, la correction de diamagnétisme on a $1/\chi_{cor} = (T - \theta)/C_{cor}$ avec $C_{cor} = 2\,C_{Cr^{3+}} = 4{,}43$, ce qui donne, pour un cation Cr^{3+}, un moment

magnétique effectif : $\mu_{eff} = 2{,}84 \sqrt{2{,}2175} = 4{,}20$ magnétons de Bohr, valeur comprise entre les valeurs théoriques correspondant, d'une part, au cas où les moments orbitaux sont gelés (3,87) et, d'autre part, à celui où la différence d'énergie entre les multiplets est petite par rapport à k T (5,19).

Le spectre d'absorption infrarouge, dans la région 1200-400 cm^{-1}, a été obtenu avec un appareil à réseaux « Perkin-Elmer » du type PE 337 linéaire en nombre d'ondes-méthode de la pastille de KBr. Ce spectre (*fig.* 1) ne présente aucune ressemblance avec celui du monogermanate de lanthane. Il n'a aucun point commun avec celui de la sillimanite ; par contre, des analogies se manifestent avec celui du monogermanate Al_2GeO_5 de type mullite donné par Perez y Jorba.

(*) Séance du 21 juin 1971.

(1) G. ODENT et F. ANNABI, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2018.

(2) G. ODENT, 88e *Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences*, Besançon, juillet 1969, p. 138.

(3) Mme PEREZ Y JORBA, *Rev. int. Hautes Temp.*, 6, 1969, p. 283.

Laboratoire
de Chimie minérale,
Université de Paris VI,
2, *place Jussieu,*
Tour 44, 2e *étage*,
75-*Paris*, 5e

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques composés ternaires de l'étain à deux anions.* Note (*) de M[lle] **Françoise Thevet**, MM. **Nguyen Huy Dung** et **Christian Dagron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons identifié trois nouvelles combinaisons Sn_2SI_2, Sn_2SeI_2 et Sn_2SBr_2. Ces composés sont les seuls ternaires existant dans les systèmes SnS-SnI_2, $SnSe$-SnI_2 et SnS-$SnBr_2$. La préparation se fait par action du chalcogénure sur l'halogénure correspondant. L'étude cristallographique sur monocristal montre que Sn_2SI_2 est orthorhombique P *n a m* et Sn_2SBr_2 hexagonal.

Notre travail consiste en l'étude des systèmes formés entre les halogénures et les chalcogénures d'étain. Avec l'étain stannique nous n'avons trouvé aucune combinaison ternaire; mais avec l'étain stanneux nous avons préparé et entrepris l'étude cristallographique des dérivés à deux anions suivants : l'iodosulfure Sn_2SI_2, l'iodoséléniure Sn_2SeI_2 et le bromosulfure Sn_2SBr_2. Ces composés sont les seuls ternaires présents dans les systèmes considérés. Leur existence est signalée ici pour la première fois.

La préparation de ces composés est effectuée par union entre le chalcogénure et l'halogénure correspondant. Le sulfure, le séléniure, le bromure et l'iodure stanneux sont préalablement obtenus par union directe entre les éléments. Ces réactions se font en ampoules scellées sous vide et par un chauffage progressif.

Pour préparer les composés ternaires, nous mélangeons en quantités stœchiométriques le sulfure et l'iodure, le séléniure et l'iodure, le sulfure et le bromure. Nous comprimons la poudre et mettons la pastille dans un tube que l'on scelle sous vide. L'iodosulfure est obtenu à 380-390°C, l'iodoséléniure à 280-310°C et le bromosulfure à 220-230°C. La durée du chauffage pour chaque combinaison est de 3 jours.

Un essai de préparation de ces trois dérivés a été réalisé directement à partir des éléments. Le résultat a été le même. La première méthode a cependant été préférée, notamment pour le bromosulfure, à cause des réactions secondaires entre le brome et le soufre.

Les essais effectués pour obtenir le bromoséléniure ont été infructueux. Il semble que ce composé n'existe pas.

Nous n'avons observé aucune combinaison entre l'étain, le tellure et le brome ou l'iode.

L'iodosulfure fond de façon non congruente à 427°C et le bromosulfure à 242°C; ces valeurs fixent les températures maximales de préparation.

L'iodosulfure est rouge vif, l'iodoséléniure orangé et le bromosulfure jaune vert. Il a été obtenu de belles aiguilles cristallisées de Sn_2SI_2 par chauffage pendant une semaine à 380-390°C. Les cristaux de Sn_2SBr_2 présentent également une forme allongée.

TABLEAU

Diffractogrammes des composés Sn_2SI_2 *et* Sn_2SBr_2. *Rayonnement* K_α *du cuivre*

Sn_2SI_2 Orthorhombique			Sn_2SBr_2 Hexagonal		
θ°	*h k l*	Intensité	θ°	*h k l*	Intensité
5,31	2 1 0	7	7,20	1 1 0	15
7,38	2 3 0	6	11,02	1 0 1	13,5
7,75	3 1 0	5,5	11,05	2 1 0	26
8,34	3 2 0	6	12,47	1 1 1	7
9,07	1 5 0	4	13,16	2 0 1	14
9,19	3 3 0	4	14,58	2 2 0	11,5
10,34	4 1 0	10,5	15,08	2 1 1	100
10,46	0 6 0	10,5	15,18	3 1 0	33,5
10,74	{ 1 6 0 / 4 2 0 }	34	16,23	3 0 1	33,5
11,62	2 6 0	11,5	17,86	2 2 1	15
12,32	4 4 0	32	18,37	3 1 1	22
12,49	1 7 0	26	18,45	3 2 0	9
12,81	5 1 0	35	19,43	4 1 0	41,5
13,19	5 2 0	57	19,83	4 0 1	12,5
13,24	2 7 0	66,5	20,51	0 0 2	11
13,77	5 3 0	15,5	21,22	{ 5 0 0 / 3 2 1 }	11,5
14,00	0 8 0	100	22,07	4 1 1	4
14,24	1 8 0	34	22,15	3 3 0	4
14,45	{ 5 4 0 / 3 7 0 }	29,5	22,62	4 2 0	8,5
14,79	{ 4 2 1 / 1 6 1 }	5,5	23,58	2 1 2	2,5
14,93	2 8 0	7,5	23,89	{ 5 1 0 / 5 0 1 }	4,5

Ces composés ont une structure lamellaire et les diffractogrammes de poudre présentent des anomalies dues à des phénomènes d'orientation très marqués. Selon le degré de pulvérisation, certaines raies sont exaltées, d'autres éteintes. Ceci a entraîné quelques difficultés pour l'identification des différentes phases et pour l'attribution d'intensités convenables aux réflexions des diffractogrammes.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'IODOSULFURE. — Les clichés d'oscillation-rotation et de Weissenberg d'un monocristal d'iodosulfure ont montré que Sn_2SI_2 est othorhombique.

L'affinement des paramètres sur le diffractogramme de poudre a donné les valeurs suivantes :

$$a = 17,51 \pm 0,01 \text{ Å},$$
$$b = 25,43 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 4,40 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

La masse volumique expérimentale, 5,325 $g.cm^{-3}$ à 22,7°C conduit à mettre 12 masses formulaires dans la maille. La masse volumique théorique est alors de $5,32 \pm 0,02$ $g.cm^{-3}$.

Sur les clichés de Weissenberg, nous avons observé que les réflexions obéissent aux conditions suivantes, caractéristiques des groupes spatiaux P $n\,a\,m$ et P $n\,a\,2_1$:

$0\,k\,l$..........	$k+l=2n$	$0\,k\,0$..........	$k=2n$
$h\,0\,l$..........	$h=2n$	$0\,0\,l$..........	$l=2n$
$h\,0\,0$..........	$h=2n$		

De plus, les réflexions homologues des strates paires $h\,k\,0$ et $h\,k\,2$ d'une part, et les strates impaires $h\,k\,1$ et $h\,k\,3$ d'autre part, présentent des intensités semblables. Nous en déduisons que les atomes sont situés en position 4 c du groupe P $n\,a\,m$. Les clichés de précession ont confirmé ces conclusions.

L'iodoséléniure Sn_2SeI_2 n'est pas isotype de l'iodosulfure. Son étude cristallographique est en cours de réalisation sur un monocristal.

Étude cristallographique du bromosulfure. — L'étude des clichés d'oscillation-rotation et de Weissenberg d'un cristal du bromosulfure a montré que Sn_2SBr_2 présente une symétrie hexagonale. L'affinement des paramètres a donné les valeurs suivantes :

$$a = 12,239 \pm 0,005 \text{ Å},$$
$$c = 4,390 \pm 0,002 \text{ Å}.$$

La masse volumique expérimentale, 4,88 $g.cm^{-3}$ à 24,2°C, conduit à mettre 4 masses formulaires par maille. La masse volumique théorique est alors de $5,01 \pm 0,01$ $g.cm^{-3}$.

Le cristal étudié ne présentait pas une qualité suffisante pour permettre une étude structurale complète.

Pour Sn_2SI_2 et Sn_2SBr_2, nous avons rassemblé dans le tableau l'angle θ de Bragg, les indices h, k, l et l'intensité relative de chaque réflexion d'après le diffractogramme de poudre (sur anticathode de cuivre).

L'étude des oxyhalogénures d'étain est en cours de réalisation ainsi que celle des systèmes formés par le fluorure ou le chlorure et les chalcogénures d'étain.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Physique,
Université René Descartes,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Données cristallographiques sur la forme de haute température du polyphosphate de cadmium.* Note de Mlle **Marguerite Laügt**, Mme **Muriel Bagieu-Beucher** et M. **Jean-Claude Grenier**, transmise par M. Louis Néel.

Le polyphosphate de cadmium présente une forme de haute température (β) orthorhombique dont la maille a pour paramètres : $a = 7{,}428$ Å, $b = 7{,}360$ Å, $c = 8{,}577$ Å et renferme quatre unités moléculaires. Le groupe spatial est $P\,2_1 2_1 2_1$.

Préparation. — La transformation du polyphosphate de cadmium à haute température a été signalée pour la première fois par J. J. Brown et F. A. Hummel [1], qui notent α la forme de basse température, dont la structure a été déterminée par I. Tordjamn et M. Beucher [[2], [3]], et β la forme de haute température.

Cette dernière peut être obtenue par fusion, refroidissement rapide et cristallisation à 840°C du verre ainsi obtenu, finement broyé. Au bout de quelques jours à cette température, on obtient des cristaux de dimensions suffisantes pour l'étude par la méthode de Weissenberg.

La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ de $Cd(PO_3)_2$, qui se produit à 835°C, est réversible. A température ambiante, la forme β est stable pendant plusieurs mois, mais redonne rapidement la forme α par chauffage à 400°C. $Cd(PO_3)_2$ β fond à 870 ± 5°C.

L'analyse chromatographique permet de vérifier que $Cd(PO_3)_2$ β est un polyphosphate à longues chaînes.

Données cristallographiques. — $Cd(PO_3)_2$ β a une maille orthorhombique de paramètres

$$a = 7{,}428 \pm 0{,}002 \text{ Å}, \quad b = 7{,}360 \pm 0{,}002 \text{ Å}, \quad c = 8{,}577 \pm 0{,}002 \text{ Å},$$
$$V = 468{,}9 \pm 0{,}2 \text{ Å}^3, \quad d_x = 3{,}83 \pm 0{,}01 \text{ g/cm}^3.$$

Les extinctions des réflexions observées sur des diagrammes de Weissenberg et de chambre à précession :

$h\,0\,0$	existe pour	»	$h = 2n$,
$0\,k\,0$	»	»	$k = 2n$,
$0\,0\,l$	»	»	$l = 2n$

conduisent au groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$.

TABLEAU

$Cd(PO_3)_2$ *forme haute température*

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
1 0 1.....	5,614	5,615	64,4
0 1 1.....	–	5,585	–
1 1 0.....	–	5,228	–
1 1 1.....	4,461	4,464	1,3
0 0 2.....	4,288	4,289	100
2 0 0.....	3,713	3,714	79,7
1 0 2.....		3,714	
0 1 2.....	–	3,705	–
0 2 0.....	–	3,680	–
2 0 1.....	3,408	3,408	18,8
0 2 1.....	3,381	3,382	1,8
2 1 0.....	3,318	3,316	8,8
1 1 2.....		3,316	
1 2 0.....	3,297	3,297	
2 1 1.....	3,095	3,093	6,7
1 2 1.....	3,079	3,078	
2 0 2.....	2,806	2,807	20,2
0 2 2.....	–	2,793	–
1 0 3.....	2,668	2,668	32,4
0 1 3.....	–	2,665	–
2 1 2.....	–	2,623	–
2 2 0.....	2,614	2,614	3,9
1 2 2.....		2,614	
1 1 3.....	2,509	2,509	10,2
2 2 1.....	2,500	2,500	9,1
3 0 1.....	2,379	2,379	9,5
0 3 1.....	–	2,359	–
3 1 0.....	–	2,347	–
1 3 0.....	2,329	2,329	0,2
2 0 3.....	–	2,265	–
3 1 1.....	2,263	2,263	24
0 2 3.....	2,258	2,258	
1 3 1.....	2,249	2,248	
2 2 2.....	2,231	2,232	0,4
2 1 3.....	2,167	2,165	0,9
1 2 3.....	2,161	2,160	1,6
0 0 4.....	2,144	2,144	4,2
3 0 2.....		2,144	
0 3 2.....	2,130	2,129	1,3
1 0 4.....	–	2,060	–
0 1 4.....	2,058	2,059	4,5
3 1 2.....		2,058	
3 2 0.....	2,054	2,054	4,8
1 3 2.....	–	2,047	–
2 3 0.....	–	2,047	–
3 2 1.....	1,9973	1,9977	4
2 3 1.....	–	1,9910	–
1 1 4.....	1,9835	1,9840	3,1
2 2 3.....	1,9288	1,9292	2,1
3 0 3.....	–	1,8717	–
0 3 3.....	–	1,8618	–
2 0 4.....	1,8580	1,8571	6,7
4 0 0.....		1,8569	
0 2 4.....	1,8521	1,8527	6,1
3 2 2.....		1,8527	
2 3 2.....	–	1,8473	–
0 4 0.....	1,8390	1,8399	0,4
4 0 1.....	–	1,8149	–
3 1 3.....	–	1,8139	–
1 3 3.....	1,8066	1,8059	0,9
2 1 4.....	–	1,8006	–
4 1 0.....	–	1,8005	–
0 4 1.....	1,7983	1,7990	3,5
1 2 4.....		1,7977	
1 4 0.....	–	1,7859	–
4 1 1.....	1,7623	1,7621	1,5
1 4 1.....	1,7481	1,7484	0,9
3 3 0.....	–	1,7426	–
3 3 1.....	1,7082	1,7078	3,4
4 0 2.....	1,7034	1,7041	
0 4 2.....	1,6903	1,6909	2,3
1 0 5.....	–	1,6715	–
0 1 5.....	1,6705	1,6707	5,1
3 2 3.....	–	1,6683	–
2 3 3.....	–	1,6644	–
4 1 2.....	–	1,6601	–
2 2 4.....	1,6580	1,6579	4,2
4 2 0.....		1,6578	
1 4 2.....	1,6490	1,6487	2,4
2 4 0.....		1,6487	
1 1 5.....	1,6303	1,6300	3,5
4 2 1.....	1,6271	1,6277	
3 0 4.....	–	1,6209	–
2 4 1.....	1,6196	1,6190	2
0 3 4.....	1,6143	1,6145	0,7
3 3 2.....		1,6145	
3 1 4.....	1,5823	1,5830	2,8
1 3 4.....	–	1,5777	

Chaque maille renferme quatre unités $Cd(PO_3)_2$, de volume

$$117,22 \pm 0,05 \text{ Å}^3$$

alors que chaque unité de $Cd(PO_3)_2$ α a pour volume $115,8 \pm 0,3$ Å^3.

Le dépouillement du diagramme de poudre, réalisé sur chambre de Guinier à la longueur d'onde du colbalt est donné dans le tableau. Les intensités observées sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu, mesurées sur un diffractogramme effectué à la longueur d'onde du cuivre, sur « Philips Norelco ».

(*) Séance du 16 octobre 1972.

(1) J. J. Brown et F. A. Hummel, *J. Electrochem. Soc.*, 111, nº 6, 1964, p. 660.
(2) M. Beucher et I. Tordjman, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 91, 1968, p. 207.
(3) I. Tordjman, M. Beucher, J. C. Guitel et G. Bassi, *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.*, 91, 1968, p. 344.

Laboratoire des Rayons X,
C. N. R. S.,
B. P. nº 166,
Centre de Tri,
38042 *Grenoble-Cedex,*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité de dioxolannes*-1.3 *vis-à-vis des acides de Lewis*. Note (*) de MM. **Daniel Chambenois** et **Guy Mousset**, présentée par M. Georges Champetier.

Les acétals cycliques des phényl-5 pentène-2 diols-4.5 et phényl-4 butène-1 diols-3.4 soumis à l'action d'une alumine activée dans le toluène à reflux nous ont fourni des produits carbonylés ou dihydrofuranniques résultant d'une ouverture du cycle suivie de réactions de transposition ou de cyclisation.

Au cours de travaux antérieurs [(1), (2), (3)] nous avons pu montrer que les acétals cycliques possédant en position 4 ou 5 le groupement isopropényle conduisent, en présence d'alumine activée ou d'ethérate de trifluorure de bore, à des acétyl-3 ou formyl-3 tétrahydrofurannes. Cette réaction d'isomérisation se réalise au détriment du groupement isopropényle. Dans le présent travail, nous avons essayé de vérifier si un groupement éthylénique d'un autre type fournirait aussi une réaction de participation. Nous avons fait réagir dans les mêmes conditions les dioxolannes du phényl-5 pentène-2 diol-4.5 **1** et du phényl-4 butène-1 diol-3.4 **2** que nous possédions.

Dans l'hexane, après 7 h de réaction à reflux, en présence d'une alumine activée AL (Al_2O_3, 4 SiO_2, H_2O), nous avons constaté que 20 % seulement des dioxolannes *cis* et *trans* avaient réagi. Dans le toluène, par contre, après le même temps de réaction à ébullition du solvant, la réaction est totale. Nous avons toujours observé en fin de réaction et lorsque son point d'ébullition le permet, la présence du dérivé carbonylé utilisé pour la synthèse du dioxolanne. Les groupements vinyle et propényle ne nous ont jamais permis d'obtenir les produits de structure tétrahydrofurannique. Par contre, nous avons pu noter la présence de composés résultant d'une ouverture du cycle de l'acétal accompagnée de réactions de transpositions.

$$\underset{\mathbf{3}}{C_6H_5{-}\underset{\substack{|\\O}}{CH}{-}\underset{\substack{|\\O}}{CH}{-}CH{=}CH_2 \quad (O{-}C(CH_3)_2{-}O)} \;\rightarrow\; \underset{\mathbf{13}}{CH_3{-}CH{=}C(C_6H_5){-}\overset{H}{C}{=}O}$$

L'action des acides forts ou des acides de Lewis sur les α-glycols avait fait l'objet de nombreuses études [(4) à (7)]. Il a été montré (8) que la présence d'un groupement propényle dans ces glycols entraîne une stabilisation particulière de l'ion carbonium allylique.

$C_6H_5—CH—CH—CH=CH—CH_3$ (cycle dioxolanne : O, C(R_1)(R_2), O)

4 à 6

4 : $R_2 = R_1 = CH_3—$
5 : $R_2 = C_6H_5—$, $R_1 = H$
6 : $R_2 = C_6H_5—CH=CH—$, $R_1 = H$

→

$CH_3—CH_2—CH=C(C_6H_5)—CH=O$

7

CH=CH, C_6H_5, H, C, O, C, CH_3, H

cis + trans,
8, 9

$CH_3—CO—CH_2—CH=CH—C_6H_5$

10

$CH_3—CO—CH=CH—CH_2—C_6H_5$

11

$C_6H_5—CO—CH_2—CH=CH—CH_3$

(traces)
12

Fig. 1

Les méthyl-5 phényl-2 dihydro-2.5 furannes **8, 9** résultent d'une coupure de la liaison $C_4—O_3—$ suivie d'une attaque nucléophile du système éthylénique par un des doublets de l'oxygène $—O_1—$ [(9), (10)].

$C_6H_5—_5CH—C_4H—CH=CH—CH_3$ ($_1O$, O_3, C_2, R_1, R_2) cis+trans + AL ⟶ $C_6H_5—CH—CH(\oplus)—CH=CH—CH_3$ (|O|, C—O—$AL^\ominus$, R_1, R_2)

⟶ ⟶ CH=CH, C_6H_5, C, O, C, CH_3, H, H cis + trans + $R_2(R_1)C=O$

Fig. 2

Les cétones **10** et **11** n'ont pu être séparées. Une réaction d'isomérisation se développe par simple passage en C. P. V. et leur différence de rétention est trop faible pour permettre une séparation sur colonne de silicagel.

Nous avons toujours utilisé le mode opératoire suivant :

Dans un ballon à trois tubulures on place 0,05 mole de glycol en solution dans le toluène. On ajoute 4 g de catalyseur alumine activée et on chauffe 7 h à reflux du solvant. Le mélange réactionnel est ramené à température ambiante, le catalyseur filtré et le solvant chassé sous vide partiel. La chromatographie sur colonne de silicagel (éluant : éther de pétrole 90 %-acétate d'éthyle 10 %) nous a permis d'isoler les divers produits :

— Pényl-5 pentène-4 one-2 **10** et phényl-5 pentène-3 one-2 **11** : Les deux isomères n'ont pu être séparés mais des fractions enrichies en l'un ou l'autre des deux isomères ont permis d'obtenir les spectres RMN.

a. Cétone **10** (solvant CCl_4) :

— singulet à $2,02.10^{-6}$ (intensité 3), $CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}$;

— un massif non résolu centré à $3,16.10^{-6}$ (intensité 2) dû aux protons méthyléniques;

— un massif centré à $6,23.10^{-6}$ (intensité 2) correspondant aux protons éthyléniques;

— un massif à $7,20.10^{-6}$ (intensité 5) propre aux protons du noyau benzénique.

b. Cétone **11** (solvant CCl_4) :

— singulet à $2,10.10^{-6}$ (intensité 3), $CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}$;

— multiplets à $5,95.10^{-6}$ et $6,73.10^{-6}$, $J = 15,8$ Hz (intensité 2) dus aux protons éthyléniques;

— massif à $3,48.10^{-6}$ correspondant aux protons méthyléniques;

— massif à $7,15.10^{-6}$ (intensité 5) propre aux protons du noyau benzénique.

Spectre infrarouge du mélange des deux isomères (solvant : CCl_4) : 3 049, 1730, 1686, 1639, 1616, 1458, 1359, 1155, 960, 695 et 690 cm^{-1}.

Pényl-2 pentène-2 al **7** : Cet aldéhyde a été purifié ultérieurement par C. P. V. à l'échelle préparative (colonne SE 30, 3 m, T = 175°C, H_2 = 300 ml/mn), n_D^{22} 1,5482. 2.4 dinitrophénylhydrazone, F 190-191°C (éther de pétrole) (Lit. F 199, éthanol) ([11]).

— Phényl-2 méthyl-5 dihydro-2.5 furannes **8**, **9** : Les deux isomères *cis* et *trans* n'ont jamais pu être séparés. n_D^{24} 1,5652. Microanalyse : $C_{11}H_{12}O$, théorique %, C 82,50; H 7,50; O 10,00; trouvé %, C 82,40; H 7,75; O 9,85.

RMN du mélange (solvant : CCl_4) :

— deux doublets centrés à $1,65.10^{-6}$ et $1,71.10^{-6}$; $J = 4,5$ Hz ($1,42.10^{-6}$ et $1,62.10^{-6}$; solvant : C_6H_5) correspondant aux protons du groupement méthyle de chaque isomère;

— un massif centré à $4,02.10^{-6}$ correspondant aux protons tertiaires;

— un massif centré à $5,59.10^{-6}$ correspondant aux protons éthyléniques;

— un massif centré à $7,20.10^{-6}$ représentant les protons des noyaux benzéniques.

Spectre infrarouge (solvant : CCl_4) : 3 077, 3 040, 2 924, 1675, 1600, 1499, 1129, 1020, 965 et 695 cm^{-1}.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) P. MARTINET et G. MOUSSET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4093.
(2) D. CHAMBENOIS et G. MOUSSET, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 715.
(3) D. CHAMBENOIS et G. MOUSSET, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2088.
(4) Y. DEUX et D. ABRAGAM, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 2084.
(5) C. PRÉVOST et H. ROBERT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1944, p. 225.
(6) J. WIEMANN et H. DANECHPEJOUH, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1165.
(7) H. DANECHPEJOUH, *Thèse*, Paris, 1966.
(8) J. BENAROUS, SA-LE THI THUAN et G. DANA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3261.
(9) P. MARONI, Y. MARONI-BARNAUD et L. CAZAUD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1867.
(10) G. DANA et J. P. GIRAULT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1650.
(11) H. BOUGET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2063.

Laboratoire d'Électrochimie
et Synthèse organiques,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Un nouveau type de composés naturels : les dihydroxy-2.5 flavanones.* Note (*) de Mlles **Michèle Chadenson**, **Marcelle Hauteville** et M. **Jean Chopin**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse de nouveaux dibenzoylméthanes comportant deux hydroxyles libres en ortho du même carbonyle et l'étude de leurs propriétés spectrales ont permis de montrer que ces composés existent en milieu neutre sous la forme d'hémicétals cycliques du type dihydroxy-2.5 flavanone.

D'une étude des propriétés spectrales (ultraviolet, infrarouge et résonance magnétique nucléaire) de dibenzoylméthanes comportant un seul hydroxyle libre en ortho, Wagner et coll. [1] ont tiré la conclusion que ces composés se présentaient seulement sous les formes dicétonique (I) et énolique (II) en équilibre, et non sous la forme cyclique (III) encore inconnue, ce qui peut s'expliquer par la chélation de l'hydroxyle phénolique qui s'oppose à la participation de cet hydroxyle à l'hémicétalisation.

I II III

Or nous avons montré [2] que le dihydroxy-2.6 méthoxy-4 dibenzoylméthane isolé des bourgeons de *Populus nigra* [3] présentait des propriétés spectrales caractéristiques de la forme cyclique (III), c'est-à-dire de la dihydroxy-2.5 méthoxy-7 flavanone (IV *a*) :

IV

(*a*) $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$; $C_{16}H_{14}O_5$, F 170-172;
(*b*) $R_1 = R_2 = OCH_3$; $C_{17}H_{16}O_6$, F 105-108°;
(*c*) $R_1 = OH$, $R_2 = H$; $C_{15}H_{12}O_5$, F 170° (déc.);
(*d*) $R_1 = R_2 = H$; $C_{15}H_{12}O_4$, F 130-132°.

et nous avons alors considéré que cette structure cyclique devait être commune à tous les dibenzoylméthanes présentant en ortho du même carbonyle deux hydroxyles libres, l'un étant chélaté, l'autre disponible pour l'hémicétalisation.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons synthétisé quelques dibenzoylméthanes de ce type par transposition de Baker-Venkataraman des aroyloxyacétophénones suivantes :

R_2COO, $COCH_3$, $OCOR_2$, R_1

(*b*) $R_1 = OCH_3$, $R_2 = p\text{-}CH_3O—C_6H_4$;
(*c*) $R_1 = OCOC_6H_5$, $R_2 = C_6H_5$;
(*d*) $R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$.

dianisoyloxy-2.6 méthoxy-4 acétophénone (V *b*) $C_{25}H_{22}O_8$, F 128-130°, tribenzoyloxy-2.4.6 acétophénone (V *c*) [4], dibenzoyloxy-2.6 acétophénone (V *d*) [5]. Les produits obtenus possèdent effectivement en milieu neutre des propriétés spectrales conformes aux structures cycliques (IV *b*), (IV *c*) et (IV *d*) dans lesquelles l'hydroxyle en 2 est axial, comme dans (IV *a*). En RMN (100 MHz) dans l'acétone deutériée à — 60°, le proton de cet hydroxyle apparaît en effet comme un doublet (δ TMS.10^{-6} : 7,0 à 7,2; J : 2 à 3 Hz) par suite d'un couplage longue distance [[6], [7]] avec le proton axial H-3. Celui-ci se présente sous forme d'un quadruplet (δ : 3,3 à 3,6) du fait du couplage J_{gem} avec le proton équatorial H-3 (δ : 2,8 à 3,1; J : 17 Hz). Ce couplage et les déplacements chimiques des protons H-3 sont tout à fait semblables à ceux des flavanones [8]. Le proton de l'hydroxyle chelaté en 5 donne un singulet (δ : 12,0 à 12,4).

La structure cyclique (IV) est stable à la température ordinaire comme en témoigne le spectre de RMN (60 MHz) de (IV *c*) dans l'acétone deutériée, qui présente le même aspect qu'à — 60°. Cependant l'hydroxyle en 2 ne donne qu'un singulet élargi (δ : 6,40) et le proton H-3 axial un doublet élargi (δ : 3,20; J : 17 Hz). Un très léger signal à δ : 4,68 pourrait être dû à la présence d'une très faible proportion (≤ 5 %) de la forme ouverte dicétonique du type (I).

Dans $CDCl_3$ à température ordinaire, les spectres de RMN (100 MHz) de (IV *a*) et (IV *b*) font apparaître un singulet à δ : 3,05 et 3,00 respectivement, correspondant à deux protons. Ce déplacement est incompatible avec celui ($\delta \neq 4,5$) [1] des protons du système $CO\text{-}CH_2\text{-}CO$ des formes ouvertes dicétoniques du type (I). Il correspond sensiblement à la moyenne des déplacements des deux protons H-3 de la forme cyclique (IV) et l'allure du spectre peut résulter d'un échange rapide entre forme ouverte et forme cyclique.

Le spectre infrarouge de (IV *a*) dans $CHCl_3$ présente d'ailleurs deux bandes, l'une, faible, à 1680 cm^{-1} (carbonyle non chélaté de la forme ouverte) et l'autre, très forte, à 1640 cm^{-1} (carbonyle chélaté), tandis qu'à l'état solide dans KBr, les spectres infrarouges de (IV *a*), (IV *b*), (IV *c*) et (IV *d*) ne présentent qu'une seule bande à 1640 cm^{-1}.

Les spectres de masse de (IV *b*), (IV *c*) et (IV *d*) présentent comme celui de (IV *a*) ([2]), un pic intense (30 à 50 % du pic moléculaire) à M-17 (perte de OH-2) qui n'est autre que le pic M-1 (perte de H-2) des flavanones correspondantes ([9]). Chez les dibenzoylméthanes comportant un seul hydroxyle libre en ortho, le pic M-17 existe également, mais ne représente pas plus de 10 % du pic moléculaire. Les spectres ultraviolets des composés (IV) en milieu neutre sont semblables à ceux des flavanones correspondantes, avec un maximum principal vers 290 nm [270 nm pour (IV *d*)]. Sauf dans le cas de (IV *c*), dont l'hydroxyle en 7 s'ionise facilement, les spectres conservent sensiblement la même allure jusqu'à pH 10. En milieu fortement alcalin (NaOH 0,1 N), le maximum d'absorption est très fortement déplacé vers 390 nm, ce qui correspond à la structure énolique conjuguée du type (II).

En chromatographie sur couche mince de gel de silice, les composés (IV) présentent en ultraviolet une fluorescence blanchâtre très caractéristique, tandis que les dibenzoylméthanes monohydroxylés en ortho donnent des taches sombres. Nous avons observé la même fluorescence avec un échantillon du glucoside-4 de trihydroxy-2.4.6 dibenzoylméthane isolé par Williams ([10]) des feuilles de *Malus*. Comme le spectre infrarouge (KBr) de ce même échantillon ne présente qu'une seule bande carbonyle à 1640 cm^{-1}, nous pouvons considérer que ce produit possède, lui aussi, la structure cyclique (IV) (R_1 = glucosyloxy-, R_2 = H).

Ainsi se trouve établie l'existence d'une nouvelle famille de composés, les dihydroxy-2.5 flavanones, qui comporte, dès à présent, deux représentants à l'état naturel.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

([1]) *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 57, 1967, p. 169.
([2]) M. Chadenson, M. Hauteville et J. Chopin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1972, p. 107.
([3]) M. Chadenson, M. Hauteville, J. Chopin, E. Wollenweber, M. Tissut et K. Egger, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 2658.
([4]) F. W. Canter, F. H. Curd et A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1245.
([5]) J. H. Looker, J. R. Edman et J. I. Dappen, *J. Heterocyclic Chem.*, 1, 1964, p. 141.
([6]) J. C. Jochims, G. Taigel, A. Seeliger, P. Lutz et H. E. Driesen, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4363.
([7]) S. Gelin et J. Rouet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1874.
([8]) J. Massicot et J. P. Marthe, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1962.
([9]) H. Audier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2892.
([10]) A. H. Williams, *Chem. and Ind.*, 1967, p. 1526.

Laboratoire de Chimie biologique,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
Université Claude Bernard,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de la* (±)-*deséthylvincamine et de la* (±)-*vincamine.* Note (*) de MM. **Claude Thal**, **Thierry Sevenet**, **Henri-Philippe Husson** et **Pierre Potier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Une nouvelle synthèse de la (±)-vincamine et de la (±)-déséthylvincamine a été réalisée par alcoylation d'énamines dérivées d'indoloquinolizidines à l'aide de l'α-bromométhyl-acrylate de méthyle suivie d'une oxydation (OsO_4, IO_4H) du groupement méthylène.

La vincamine **1** *b*, alcaloïde majeur de la petite Pervenche : *Vinca minor* L. (Apocynacées) est utilisée en thérapeutique pour son action dans les troubles de la microcirculation cérébrale. Plusieurs synthèses de ce composé naturel sont connues [(1) à (4)]. Au cours de recherches sur la synthèse d'alcaloïdes et notamment d'alcaloïdes indoliques du groupe de l'éburnane (5), une nouvelle voie d'accès à la série de la vincamine a été élaborée et fait l'objet de la présente Note.

Les énamines de type **2**, opposées à des réactifs électrophiles convenables, donnent les dérivés **3** qui, réduits, conduisent, par condensation d'une fonction carbonyle sur l'atome d'azote indolique $N_{(a)}$, aux composés pentacycliques recherchés.

La vincamine **1** *b* est, en particulier, caractérisée par une fonction hydroxyester portée par C_{16} ; la mise en place de ce groupement fonctionnel peut faire appel à la condensation d'une fonction carbonyle d'une chaîne α-cétoester, sur l'azote indolique $N_{(a)}$.

C'est ainsi que l'α-bromométhyl-acrylate de méthyle **4** (6) s'est révélé être un bon réactif : agent alcoylant vis-à-vis des énamines **2** et précurseur de la fonction cétoester recherchée.

L'énamine **2** *a* (7) conduit, en présence de l'halogénure **4**, en milieu tamponné à pH 6,85, à un produit de monoalcoylation **3** *a* (60 %). En milieu non tamponné, le sel d'immonium **3** *a* est en équilibre avec l'énamine correspondante susceptible de subir alors une seconde réaction d'alcoylation; le mélange tampon utilisé, faiblement acide, en déplaçant l'équilibre énamine ⇌ immonium vers la forme immonium, favorise finalement la monoalcoylation. Le dérivé **3** *a*, réduit par le borohydrure de sodium, conduit à un composé **5** dont les données spectrales sont en accord avec la structure **5** : ν (cm^{-1}) ($CHCl_3$) : 2 860, 2 810 et 2 755 cm^{-1} (bandes de Bohlmann); δ à $3,40.10^{-6}$ ($CDCl_3$) (proton C_{12b}). La stéréochimie *cis* des hydrogènes (C_1 et C_{12b}) est par ailleurs très vraisemblable [(5b), (5c), (8)].

L'oxydation (OsO_4, IO_4H) du groupement méthylène de **5** crée la fonction α-cétoester dont la condensation, sur l'azote $N_{(a)}$, est spontanée;

on isole ensuite, par cristallisation, 50 % de (±)-deséthylvincamine **1** *a* : ν (cm^{-1}) ($CHCl_3$) : 3 520 (OH) et 1740 ($COOCH_3$); λ (nm) (log. ε) (alcool) : 229 (4,44); 276 (3,88); 282 (3,89) et 292 (3,74); en milieu HCl : 270 (2,93)

1 a : R = H
b : R = C_2H_5

2 a : R = H
b : R = C_2H_5

3 a : R = H
b : R = C_2H_5
$R_1 = CH_2-C(=)-COOMe$

4

5

6

7

et 316 (3,53), ces maximums sont comparables à ceux de la vincamine [9]. Les spectres de RMN confirment la structure; ainsi, dans un mélange de $CDCl_3$-$(CF_3CO)_2O$, après quelques minutes on observe en particulier 1 singulet de 3 protons à $3{,}80.10^{-6}$ $\left(\begin{array}{c}C-O-\underline{CH_3}\\ \| \\ O\end{array}\right)$, caractéristique de la configuration du carbone 16; après 3 h on observe par suite d'une déshy-

dratation donnant **6**, l'apparition d'un doublet (J = 7 Hz) centré à $6{,}5.10^{-6}$ (C_{17}) et d'un singulet à 4.10^{-6} ($\underset{\substack{\Vert \\ O}}{C}-OCH_3$ α, β-insaturé) [10].

Le composé **6**, isolé, présente d'autre part des caractéristiques spectrales en accord avec la structure.

Enfin une corrélation a été réalisée avec le composé **7**, synthétisé dans le laboratoire [5b] et dont la structure a été établie sans ambiguïté grâce aux rayons X [11]; en effet l'action de $LiAlH_4$ sur **1** *a*, suivie d'un traitement acide [12] conduit, après purification, au composé **7**.

A partir de l'énamine **2** *b* [8], préparée selon un procédé original développé dans le laboratoire [5] et en suivant le même schéma réactionnel que celui décrit ci-dessus, on isole avec un rendement de 25 % la (±)-vincamine identique à un échantillon authentique (infrarouge, ultraviolet, RMN, masse, CCM). Une stéréosélectivité identique a également été remarquée lors de la réduction de l'immonium **3** *b*, l'ion hydrure entrant uniquement du côté opposé à la chaîne β-méthoxycarbonyl-allyle.

Les points de fusion sont corrigés, les analyses satisfaisantes. Les caractéristiques spectrales non décrites sont pour tous les composés en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) M. E. KUEHNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2946; M. E. KUEHNE, *Lloydia*, 27, 1964, p. 435.

(2) K. H. GIBSON et J. E. SAXTON, *Chem. Comm.*, 1969, p. 1490 et 799.

(3) C. SZANTAY, L. SZABO, GY. KALAUS, L. NOVAK et V. SIMONIDESZ, communication au 8e *Symposium sur la Chimie des Substances naturelles*, I. U. P. A. C., New-Delhi, février 1972.

(4) Brevet français, Laboratoires Roussel-Uclaf, Fr. Appl. 31 mars 1970-10 septembre 1970, I. N. P. I. France n° 7.011.406.

(5) (*a*) H. P. HUSSON, L. CHEVOLOT, Y. LANGLOIS, C. THAL et P. POTIER, *Chem. Comm.*, 1972, p. 930; (*b*) T. IMBERT, *Thèse Ing.-Doct.*, Paris, 21 juin 1972; (*c*) T. SÉVENET, *Thèse Doct. ès-sci.*, Paris, 21 juin 1972; (*d*) C. DIENG, *Thèse Doct. 3e cycle*, Paris, décembre 1971.

(6) (*a*) K. N. WELCH, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 257; (*b*) A. F. FERRIS, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 780.

(7) (*a*) R. N. SCHUT et T. J. LEIPZIG, *J. Het. Chem.*, 3, 1966, p. 101; (*b*) G. C. MORRISON, W. CETENKO et J. SHAVEL Jr., *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2771; (*c*) Travaux du laboratoire non publiés.

(8) E. WENKERT et B. WICKBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1580.

(9) M. PLAT, *Thèse Doct. ès sci.*, Paris, 1963.

(10) C. KAN-FAN, R. BESSELIÈVRE, A. CAVÉ, BHUPESCH C. DAS et P. POTIER, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1431.

(11) M. CÉSARIO et C. PASCARD-BILLY, *Acta Cryst.*, 1973 (sous presse).

(12) M. PLAT, R. LEMAY, J. LE MEN, M.-M. JANOT, C. DJERASSI et H. BUDZIKIEWICZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2497.

Institut de Chimie
des Substances naturelles
du C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE ORGANIQUE. — *α-Alcoylation de lactames par réarrangement de Claisen d'énolates O-insaturés*. Note (*) de M. **Pierre Cresson**, présentée par M. Henri Normant.

L'action d'alcools allyliques et propargyliques sur les cétals diéthyliques de lactames N-méthylées, conduit quantitativement, par transposition de Claisen, aux lactames α-allylées et α-diénylées correspondantes.

Un travail récent relatif au réarrangement de Claisen d'iminoesters dérivant de l'héxanolactame [1], nous amène à publier nos résultats concernant les cétals diéthyliques de γ et ε-lactames, N-méthylées.

On connaît l'intérêt présenté actuellement par les lactames dans la synthèse de certains produits naturels.

Nous avons travaillé essentiellement sur la N-méthylpyrrolidone (I *a*) et la N-méthylcaprolactame (I *b*). Les cétals diéthyliques (II) ont été préparés par la méthode de Bredereck [2], (sulfate de méthyle et éthylate de sodium).

(CH$_2$)n N O — I — a/n = 3, b/n = 5 — (CH$_2$)n N OEt OEt — II

IIb E 27°C/0,02 mmHg ; n_D^{21} 1,4755

Suivant Eschenmoser [3], nous avons fait réagir sur (II *a*) et (II *b*) les propénol et butène-2 ol.

La réaction est menée dans le DMF, 1 h à 120°C. Elles conduit, quantitativement, aux lactames α-allylées (III), résultant du réarrangement de Claisen des énolates O-insaturés correspondants, suivant le schéma :

II + R–CH=CH–CH$_2$OH $\xrightarrow{-2\,EtOH}$ [R, O, (CH$_2$)n−1, N] ⟶ III [R, O, (CH$_2$)n−1, N]

R = H , R = CH$_3$

L'action du butyne-2 ol sur (II *a*) conduit, directement et quantitativement à la lactame conjuguée (IV) correspondante. L'allénique intermédiaire n'est pas isolé.

IIa + —≡—OH ⟶ [O N ⇌ H O N] $\xrightarrow{[1-5]}$ O N — IV

(IV) ν (C=O) : 1680 cm^{-1} ; λ_{max} (EtOH) : 265 mμ ; ε 21 000 ; δ (CH) : 910 et 985 cm^{-1}.

On peut penser à une énolisation de l'allénique, vraisemblablement d'origine catalytique puis à un transfert [1-5] d'hydrogène. Récemment Conia a décrit des isomérisations analogues dans la série des carbonylés α et β-éthyléniques ([4]).

Il est intéressant de constater que l'action du butynol sur (II *b*), menée dans les mêmes conditions, permet de s'arrêter à la lactame allénique (V).

La réaction est également quantitative. Il est vraisemblable que le cycle à 7, s'il autorise l'énolisation, s'accommode plus mal d'une liaison exocyclique.

V

ν (C=C=C) : 1960 cm^{-1} ; ν (C=O) : 1645 cm^{-1};
δ (CH) : 900; ν (CH) : 3 080 absents; ultraviolet transparent;
H alléniques massif centré à $4{,}65.10^{-6}$.

Enfin, l'action sur (II *a*) d'un alcool α-allénique ([5]), l'héxadiène-3.4 ol-2, conduit à la lactame diénique (VI) normalement attendue.

le rendement est excellent

II_a + … $\xrightarrow{-2\,EtOH}$ VI

ν C=O 1680 cm^{-1}
δ CH trans 960 cm^{-1}

(plus son isomère Z) λ_{max} (EtOH) : 233 mμ; ε 12 800.

TABLEAU

Cétal		Lactames (III), (IV), (V), (VI) obtenues à partir des			
		Propénol	Buténol	Butynol	Hexadienol
(II *a*)	É (°C/mm Hg).....	$109/_{15}$	$51/_{0,01}$	F 68°C	$91/_{0,08}$
	n_D^{23}...............	1,4790	1,4805	–	1,5160
(II *b*)	É (°C/mm Hg).....	$74/_{0,1}$	$74/_{0,09}$	$84/_{0,01}$	–
	n_D^{20}...............	1,4900	1,4910	1,5200	–

(*) Séance du 23 octobre 1972.

([1]) D. St. Black et A. M. Wade, *Chem. Comm.*, 1970, p. 871.
([2]) H. Bredereck, F. Effenberger et H. P. Beyerlin, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 3081.
([3]) D. Félix, K. Schwend-Steen, A. E. Wick et A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, p. 1030.
([4]) J. M. Conia et M. Bortolussi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3402.
([5]) P. Cresson et M. Huché, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2108.

École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions électrophiles sur les esters acétyléniques et alléniques. Addition des halogénures de sulfényle sur le butadiénoate d'éthyle.* Note (*) de Mlle **Janine Tendil**, MM. **Michel Verny** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition des halogénures de sulfényle RSX sur le butadiénoate d'éthyle s'effectue concurremment sur les deux doubles liaisons, de telle sorte que le groupe électrophile RS se fixe sur le carbone central du système allénique, l'atome X occupant l'une ou l'autre des positions liminaires.

1. Addition des chlorures d'éthane- et de benzène-sulfényle. — L'addition de EtSCl et de Φ SCl sur le butadiénoate d'éthyle

$$CH_2=C=CH-COOEt \quad (1)$$

dans le chlorure de méthylène à la température ambiante, donne naissance à deux types d'esters crotoniques :

$$ClCH_2-CSR=CH-COOEt \quad (E)$$
$$(2\,a) \quad R=Et$$
$$(2\,b) \quad R=\Phi$$
$$CH_3-CSR=CCl-COOEt \quad (Z \text{ et } E)$$
$$(3\,a) \quad R=Et$$
$$(3\,b) \quad R=\Phi$$

Les composés précédents se forment dans les rapports $(2\,a)/(3\,a) = 1$, $(2\,b)/(3\,b) = 2$.

Le processus donnant naissance aux esters (2 *a*) et (2 *b*) présente les mêmes caractéristiques que l'addition électrophile des halogènes mixtes sur le composé (1) ([1]) : dans l'un et l'autre cas, le site de l'addition est la double liaison non conjuguée, et l'orientation telle que l'entité électrophile (ici RS^+) se fixe sur le carbone central du système allénique ([2]).

La formation des esters (3 *a*) et (3 *b*) n'est pas imputable à une isomérisation, d'ailleurs improbable en de telles conditions, du butadiénoate d'éthyle en butyne-2 oate d'éthyle : ce dernier composé fixe en effet les halogénures de sulfényle pour conduire essentiellement aux dérivés crotoniques du type $CH_3-CX=CSR-COOEt$ E ([3]).

Il faut donc plutôt considérer les composés (3 *a*) et (3 *b*) comme dérivant des esters du type

$$CH_2=CSR-CHCl-COOEt \quad (4)$$

dont l'isomérisation prototropique s'observe très facilement dans diverses conditions ([4]).

$$\underset{(1)}{CH_2=C=CH-COOEt} \xrightarrow{RSCl} \begin{array}{ll} ClCH_2-CSR=CH-COOEt & (2) \\ +\ (CH_2=CSR-CHCl-COOEt) & (4) \\ \quad\quad\quad\downarrow & \\ CH_3-CSR=CCl-COOEt & (3) \end{array}$$

La formation des esters (4) par addition des chlorures de sulfényle sur la double liaison conjuguée du butadiénoate d'éthyle doit être considérée, de par l'orientation qu'elle présente, comme relevant d'un mécanisme électrophile, sans aucun rapport avec l'addition nucléophile acidocatalysée des halogènes [1]; un processus analogue à ce dernier s'effectuerait en effet selon l'orientation inverse et conduirait aux esters de structure $CH_2{=}CCl{-}CHSR{-}COOEt$. Ni ceux-ci, ni les dérivés crotoniques du type $RSCH_2{-}CCl{=}CH{-}COOEt$ auxquels ils sont susceptibles de conduire par isomérisation [4] n'ont été détectés au cours des réactions précédentes.

2. Addition des bromures d'éthane- et de benzène-sulfényle. — Les bromures de sulfényle étant des agents d'une médiocre stabilité, leur réaction sur l'ester (1) s'accompagne de la formation, en quantités plus ou moins importantes, des produits d'addition de HBr et du brome sur ce composé. On peut détecter, dans le mélange réactionnel, les esters de structure :

$$BrCH_2{-}CSR{=}CH{-}COOEt \quad (E)$$
$$(2\,c) \quad R{=}Et$$
$$(2\,d) \quad R{=}\Phi$$

mais non leurs isomères du type (3).

Il est possible, d'après ce que l'on connaît du comportement des esters vinylacétiques α-bromés [1], que les intermédiaires présumés $CH_2{=}CSR{-}CHBr{-}COOEt$ aient tendance à s'isomériser par migration $\alpha \to \gamma$ de l'atome de brome, plutôt que par prototropie.

$$\underset{(4)}{CH_2{=}CSR{-}CHBr{-}COOEt} \;\begin{array}{l} \longrightarrow BrCH_2{-}CSR{=}CH{-}COOEt \quad (2) \\ \not\longrightarrow CH_3{-}CSR{=}CBr{-}COOEt \quad (3) \end{array}$$

Quoi qu'il en soit, les esters bromés du type (3) ont déjà été observés comme étant instables, particulièrement en présence d'halogénures de sulfényle [3], de sorte que leur absence n'autorise, en fait, aucune conclusion.

3. Identification des esters (2). — Afin de pouvoir identifier par RMN les esters (2) en mélange, il convenait de disposer d'échantillons authentiques. Ces composés n'étaient pas connus jusqu'ici, au contraire de la plupart de leurs différents isomères [[3], [4], [5]].

Les esters chlorés (2 *a*) et (2 *b*) ont été préparés par l'addition nucléophile de EtSH et de Φ SH sur le chloro-4 butyne-2 oate d'éthyle (rapport thiolate/substrat = 0,1). Ils sont ainsi obtenus à la fois sous les configurations Z et E.

Les dérivés bromés (2 *c*) et (2 *d*) prennent naissance à partir des précédents, sous la seule configuration E, par action du bromure de sodium dans le méthanol à reflux.

Il est probable que l'addition nucléophile des thiols sur le chloro-4 butyne-2 oate d'éthyle conduit initialement aux esters (2 *a*) et (2 *b*) de configuration Z (*trans*-addition) [6], et que ceux-ci se transforment ensuite partiellement en leurs stéréoisomères plus stables, cette transformation devenant totale dans les conditions requises pour la réaction avec NaBr.

$$ClCH_2—C\equiv C—COOEt \xrightarrow[RSH]{RS^-} (ClCH_2)(RS)C=C(H)(COOEt) \rightleftarrows (ClCH_2)(RS)C=C(COOEt)(H)$$

$$\xrightarrow{NaBr} (BrCH_2)(RS)C=C(COOEt)(H)$$

Les spectres de RMN des esters (2) ont été rassemblés dans le tableau ci-dessous (appareil « Varian » A 60, solvant CCl_4, référence interne Me_4Si).

TABLEAU

Spectres de RMN des esters crotoniques β-sulfurés γ-halogénés

	δ_α (10^{-6})	δ_γ (10^{-6})	$J_{\alpha\gamma}$ (Hz)
(2 *a*) E	5,54	4,76	0
(2 *a*) Z	6,06	4,36	0,7
(2 *b*) E	5,30	4,80	0
(2 *b*) Z	6,20	3,88	0,8
(2 *c*) E	5,53	4,64	0
(2 *d*) E	5,31	4,65	0

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) J. Tendil, M. Verny et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(2) M. C. Caserio, *Selective organic Transformations*, Wiley Interscience, New York, I, 1970, p. 239-299, et références citées; J. P. Bianchini et M. Cocordano, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 3401.
(3) M. Verny et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 746.
(4) M. Verny et R. Vessière, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 263.
(5) M. Verny et R. Vessière, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 510.
(6) F. Théron et R. Vessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2994.

Groupe de Recherche de Chimie organique 2,
U. E. R. de Sciences exactes et naturelles,
17, *ter rue Paul-Collomp,*
63000 *Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme

et

E. N. S. C. C. F.,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Coupure d'amines tertiaires insaturées par les chlorures d'acides en présence de sels de cuivre au sein du THF.* Note (*) de MM. **Paul Caubère** et **Jean-Claude Madelmont**, présentée par M. Henri Normant.

Les amines allyliques ou benzyliques sont coupées par les halogénures d'acides en présence de Cu (I) dans des conditions douces. L'hypothèse d'un complexe faisant intervenir l'insaturation et l'azote est avancée.

Dans le cadre d'un travail sur la synthèse de molécules présentant un intérêt biologique, nous avons été amenés à constater que diverses amines tertiaires insaturées sont coupées par les chlorures d'acides à 20°C en présence de Cu (I) au sein du THF. Il est connu que les amines tertiaires se coupent assez difficilement par action de chlorures ou d'anhydrides d'acides [(1), (2), (3)]; ces réactions s'effectuent généralement dans des conditions draconiennes.

1. Coupure des amines. — La réaction que nous avons observée est représentée par le schéma I :

$$\underset{\mathbf{1}}{EtR^1R^2N} + \underset{\mathbf{2}}{RCOCl} \xrightarrow{CuX} \underset{\mathbf{3}}{EtR^1NCOR} + \underset{\mathbf{4}}{R^2X} + /\text{ou } \underset{\mathbf{5}}{R^2Cl}$$

Schéma I

Les résultats les plus significatifs obtenus avec CH_3COCl sont réunis dans le tableau I.

Tableau I

Action de CH_3COCl (50 mM) *sur* EtR^1R^2N (50 mM) *en présence de* CuI (50 mM) *au sein du THF* (50 cm³) *pendant* 8 h *à* 20°C

N°	R^1	R^2	**3** (%)
1	Et	$CH_2—C(CH_3)=CH_2$	80
2	Et	$CH_2—Ph$	30
3	Et	$C(Ph)_3$	65
4	$PhCH_2$	$CH_2—C(CH_3)=CH_2$	70
5	$CH_2—C(CH_3)=CH_2$	$C(Ph)_3$	65
6	$PhCH_2$	$Ph—CH=CH—CH_2$	65
7	Et	Et	0

Dans ces conditions, aucune des amines nos 1 à 6 ne sont coupées en l'absence de CuI. L'essai n° 7 montre que l'un des groupements portés

par l'azote doit être insaturé pour que la coupure ait lieu. Les dérivés halogénés n'ont pu être isolés que pour les essais n°s 2 et 6 (R^2Cl et R^2I pour le n° 2 et R^2Cl pour le n° 6). Des essais n°s 3 et 5, nous avons isolé Ph_3COH provenant de l'hydrolyse de Ph_3CCl au cours du traitement de la réaction. Les essais n°s 4 et 5 déterminent l'ordre de facilité de rupture de la liaison R^2-N : $Ph_3C > CH_2-C(CH_3)=CH_2 > PhCH_2$.

Dans l'essai n° 7, on isole, à côté de la triéthylamine inchangée, l'ester de coupure du THF. (Il se forme en traces dans les autres réactions.) Cette coupure sera abordée plus loin.

Comme le montre le tableau II, la nature du chlorure d'acide utilisé a une influence sur la coupure observée.

TABLEAU II

Action de RCOCl (50 mM) *sur* $EtR^1N—CH_2—C(CH_3)=CH_2$ (50 mM) *en présence de* CuI (50 mM) *au sein du THF* (50 cm³) *pendant* 8 h *à* 20°C.

N°	R	R¹	**3** (%)
8	CH_3	$PhCH_2$	70
9	Ph	$PhCH_2$	Trace
10	$(CH_3)_3C$	$PhCH_2$	0
11	CH_3	Et	80
12	Ph	Et	35
13	$(CH_3)_3C$	Et	Trace

La comparaison des essais n° 8 avec les n°s 9 et 10 ou n° 11 avec les n°s 12 et 13, ainsi que celle des essais n°s 9 et 12 montrent que l'encombrement stérique des deux réactifs joue un rôle non négligeable. Lorsqu'on augmente la grosseur des substituants des chlorures d'acides ou de l'amine (ou *a fortiori* des deux) les rendements de coupure diminuent.

La nature de l'halogénure de cuivre utilisé joue également un rôle important comme le montre le tableau III.

TABLEAU III

Action de CH_3COCl (50 mM) *sur* (Et) $PhCH_2N—CH_2—C(CH_3)=CH_2$ (50 mM) *en présence de* CuX *ou* $CuBr_2$ (50 mM) *au sein du THF* (50 cm³) *pendant* 8 h *à* 20°C.

			$CH_3COO(CH_2)_4—X$ (%)		
N°	CuX	**3** ($R^1 = PhCH_2$, $R = CH_3$) (%)	X = Cl	X = Br	X = I
14	CuI	70	Trace	–	Trace
15	CuBr	44	16	10	–
16	$CuBr_2$	Trace	14	55	–
17	CuCl	50	17	–	–

Il est clair que l'iodure cuivreux favorise la coupure de l'amine. Par contre, le chlorure (n° 17) et surtout le bromure cuivreux (n° 16) entraînent une compétition plus importante de la coupure du THF. La comparaison des essais n°s 15 et 16 montre que Cu (II) permet seulement la coupure du THF.

2. Coupure du THF. — Au cours des réactions étudiées, nous avons parfois noté la présence d'esters de coupure du THF. Nous avons voulu savoir dans quelle mesure les halogénures cuivreux pouvaient favoriser cette réaction dans nos conditions. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV.

Tableau IV

Action de CH_3COCl (50 mM) *sur le* THF (50 cm^3) *en présence de* CuX (50 mM) *pendant* 8 h *à* 20°C

		$CH_3COO(CH_2)_4$—X (%) [(a), (b)]		
N°	CuX	X = I	X = Br	X = Cl
18	–	–	–	Trace
19	CuI	14	–	42
20	CuBr	–	20	35
21	CuCl	–	–	50

([a]) Rendement par rapport à CH_3COCl.

([b]) On constate dans toutes les réactions effectuées en présence de CuX, la formation de produits lourds non identifiés.

Ces résultats montrent clairement qu'en l'absence d'amine pouvant entrer en compétition, Cu (I) autorise la coupure du THF par les chlorures d'acides; cette réaction étant négligeable dans nos conditions en son absence (n° 18).

Enfin, quelques essais non mentionnés dans les tableaux ont montré que les coupures d'amines aussi bien que du THF ont lieu en présence de quantités presque catalytiques de Cu (I).

Nous ne connaissons pas, pour l'instant, le mécanisme des réactions de coupure des amines. Cependant, un fait ressort de l'examen de l'ensemble des résultats exposés : en présence d'un mélange amine insaturée-THF, Cu (II) joue le rôle d'acide de Lewis en provoquant surtout la coupure du THF, alors que Cu (I) qui, en principe, peut également catalyser cette réaction, favorise surtout la coupure de l'amine.

Le THF et les amines possèdent un atome leur permettant de jouer le rôle de bases de Lewis, cependant, seules les amines coupées possèdent une insaturation susceptible d'être complexée par un métal de transition. Or, il est connu ([4]) que Cu (I) est plus apte que Cu (II) à former des complexes

avec les dérivés éthyléniques. Nous pensons donc et c'est notre hypothèse de travail pour les travaux actuellement en cours, qu'il se forme entre les amines insaturées étudiées et CuX un complexe faisant intervenir l'azote et l'insaturation, évoluant ensuite sous l'action du chlorure d'acide.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) G. Drehfahl, H. Luckert et W. Kohler, *J. Pract. Chem.*, 11, 1960, p. 341.

(2) R. M. Ispiryan et L. I. Belen'Ku, *Izv. Akad. Navk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 4, 1969, p. 923.

(3) R. P. Mariella et K. H. Brown, *J. Can. Chem.*, 49, 1971, p. 3348.

(4) J. P. Cavellin, K. A. Taylor et D. T. Thompson, *Reactions of transitions metal complexes*, Elsevier Publishing Company, 1968, p. 219.

P. C. :
Laboratoire de Chimie organique I,
Université de Nancy I,
boulevard des Aiguillettes,
C. O. 140,
54037 *Nancy-Cedex,*
Meurthe-et-Moselle;

J. C. M. :
I. N. S. E. R. M.,
Unité de Recherche U 71,
B. P. n° 184,
63000 *Clermont-Ferrand,*
Puy-de-Dôme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de N-sulfonyl-céténimines et de sulfonates d'énol à partir d'α-bromo α-cyano-esters et α-bromo α-cyanosuccinimides*. Note (*) de M. **Mohamed Hassairi**, Mme **Marie-France Chasle-Pommeret** et M. **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

Les arènesulfonates de sodium déshalogènent les α-cyano α-haloesters et les α-cyano α-haloimides. Avec les premiers composés, on obtient des N-sulfonylcéténimines et, avec les seconds, des sulfonates d'énol.

L'action des phosphites sur les α-bromo α-cyano-esters **1** et α-bromo α-cyanosuccinimides **2** consiste en une attaque du brome par l'atome de phosphore [(1), (2), (3)]. La paire d'ions formée se réarrange par attaque du cation bromophosphonium, soit par l'oxygène, soit par l'azote de l'anion mésomère. Avec les phosphites de trialcoyle, les esters **1** donnent les céténimines N-phosphorylés (attaque par l'azote) et les imides **2** donnent des phosphates d'énol (attaque par l'oxygène). Le phosphite de triphényle donne toujours des iminophosphorannes (attaque par l'azote).

Il a été récemment observé, dans un cas, que les arènesulfonates de sodium pouvaient se comporter comme les phosphites : ils transforment les bromoacylmalonates de tertiobutyle en sulfonates d'énol (4). Nous nous sommes proposé de déterminer, comme nous l'avons fait avec les phosphites, l'orientation de la réaction entre les arènesulfinates de sodium et les esters **1** ou les imides **2**.

1, X = Br
4, X = H

2, X = Br
8, X = H

3

5

Les esters **1**, traités par $ArSO_2Na$, à la température ambiante, sont débromés. Dans le benzène anhydre, ils donnent les sels **3** [infrarouge (nujol) : ν (C≡N) : 2 170 et 2 130 cm^{-1}, ν (C=O) : 1613 cm^{-1}] Dans le *t*-butanol sec, ils donnent les α-cyano-esters **4** et, dans l'acétonitrile,

les céténimines **5**. Ces derniers cristallisent après élimination du solvant et addition d'éther anhydre (tableau). Quand le mélange du sel **3** et de Me—C_6H_4—SO_2Br (préalablement préparé dans le benzène) est placé dans l'acétonitrile, le céténimine **5** est obtenu, ce qui montre que **3** est un intermédiaire dans la formation de **5**. La première étape de la réaction est donc une attaque de l'halogène par l'ion sulfinate.

TABLEAU

Composés (*)	R	Ar	Rdt (%)	F (°C)	Infrarouge (nujol)
5	C_6H_5	*p*-CH_3—C_6H_4	40	160	2 240 (C≡N), 1724 (C=O), 2 010 (C=C=N)
5	C_6H_5	C_6H_5	40 ([a])	168	2 240 (C≡N), 1720 (C=O), 2 013 (C=C=N)
5 ([b])	C_6H_5—CH_2	*p*-CH_3—C_6H_4	–	–	2 240 (C≡N), 1720 (C=O), 2 020 (C=C=N)
7	C_6H_5	C_6H_5	50	172	2 216 (C≡N), 1724 (C=O), 1648 (C=C)
7	C_6H_5	*p*-CH_3—C_6H_4	50	161	2 205 (C≡N), 1736 (C=O), 1640 (C=C); RMN ([c]) δ : 2,43 (*s*, 3 H), 3,16 (*s*, 3 H)
7	C_6H_5—CH_2	*p*-CH_3—C_6H_4	48	175	2 205 (C≡N), 1724 (C=O), 1632 (C=C); RMN ([d]) δ : 2,43 (*s*, 3 H), 2,33 (*s*, 3 H), 3,15 (système AB, 4 H)
7 ([b])	C_6H_5—CH_2	C_6H_5	–	–	2 218 (C≡N), 1718 (C=O), 1640 (C=C)
9	C_6H_5	*p*-CH_3—C_6H_4	45	224	2 250, 2 260 (C≡N), 1792, 1744 (C=O); RMN ([d]) δ : 2,48 (*s*, 3 H), 4,78 (*s*, 1 H)

([a]) produit brut; ([b]) incomplètement purifié; ([c]) dans $CDCl_3$, avec $Si(CH_3)_4$ comme référence interne; ([d]) dans $CDCl_3$ + CF_3CO_2H.

(*) Les analyses centésimales de tous les produits isolés sont satisfaisantes.

Les céténimines **5** sont polymérisables. Le traitement de **5** (R = C_6H_5, Ar = *p*—CH_3—C_6H_4) par le méthanol à chaud et la soude, donne l'imino-5 Δ^2-pyrroline **6**, F 260°, caractérisé par infrarouge et résonance magnétique

C6H5 C6H5 C C CO2Me C C NH NH OMe

R R C C CN CO C N OSO2Ar CH3

C6H5 C6H5 C CH CN CO CO N SO2.C6H4.CH3.p

6 **7** **9**

nucléaire. Une quantité importante de céténimine donne des produits polymérisés.

La réaction entre les α-bromo α-cyano-succinimides **2** (R′ = CH_3) et $ArSO_2Na$ dans le *t*-butanol sec, conduit aux imides **8** (R′ = CH_3) (40 %) et aux sulfonates d'énol **7** (50 %). Les sulfonates sont aisément solvolysés en succinimides **8** (R′ = CH_3) par action de l'éthanol chaud. Toutefois, dans les conditions précédentes, l'imide **2** (R = H) est transformé par le paratoluènesulfinate de sodium en sulfamide **9**.

Ainsi, les orientations des réactions des esters **1** ou des succinimides **2** avec les arènesulfinates de sodium et les phosphites de trialcoyle sont les mêmes. Ces réactions constituent les premiers exemples d'une N-substitution d'un anion nitrile par un groupement sulfonyle. Des substitutions analogues par un atome d'étain ([5]), de silicium ([6]), de bore ([7]) et de phosphore [([1]), ([2]), ([6])] ont été décrites. Les facteurs responsables de l'orientation de ces réactions sont actuellement étudiés.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

([1]) A. Foucaud et R. Leblanc, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 509.
([2]) R. Leblanc, E. Corre, M. Soenen-Svilarich, M. F. Chasle et A. Foucaud, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 4431.
([3]) M. F. Chasle, *Thèse*, Rennes, 1972.
([4]) I. Fleming et C. R. Owen, *Chem. Commun.*, 1970, p. 1402.
([5]) E. Miller, R. Sommer et W. P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem.*, 718, 1968, p. 111.
([6]) E. Abel, J. Crow et J. Wingfield, *Chem. Commun.*, 1969, p. 967; C. Kruger et E. Rochow, *Angew. Internat. Edit.*, 2, 1963, p. 617.
([7]) R. D. Partos et A. J. Speziale, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 5068.

Groupe de Recherches
de Physicochimie structurale,
Université de Rennes,
R. P. n° 25 A,
35031 *Rennes-Cedex,*
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transamination par les alkylamines et hydrolyse des sels de* N-(*aryl*-3 *arylamino*-3 *allylidène*) *arylammonium*. Note (*) de M. **Alain Reliquet** et Mme **Françoise Reliquet-Clesse**, présentée par M. Henri Normant.

Les sels de N-(aryl-3 arylamino-3 allylidène) arylammonium, opposés aux alkylamines, subissent une transamination sur le carbone 1. Ces sels peuvent être hydrolysés sur le carbone 3 conduisant aux amino-3 propénals ou sur le carbone 3 fournissant des amino-3 propénones, selon les conditions expérimentales.

1. Une Note précédente [1] a relaté la préparation des sels de N-(aryl-3 arylamino-3 allylidène) arylammonium (I) :

$$\text{Ar-C(SCH}_3\text{)-CH-CH-N}^{+}\text{(H)Ar}' \xrightarrow[\text{(CH}_3\text{COOH)}]{\text{Ar}'\text{NH}_2} \text{Ar-C(NHAr}'\text{)-CH-CH-N}^{+}\text{(H)Ar}' \quad \text{(I)}$$

Les alkylamines opposées aux sels (I) donnent lieu à une réaction de transamination portant sur le carbone 1, conduisant aux sels de N-(aryl-3 arylamino-3 allylidène) dialkylammonium (III) :

$$\text{Ar-C(NHAr}'\text{)-CH-CH-N}^{+}\text{(H)Ar}' \ \text{(I)} \xrightarrow{\text{HNR}_1\text{R}_2} \text{Ar-C(NHAr}'\text{)-CH-CH-N}^{+}\text{R}_1\text{R}_2 \ \text{(III)}$$

Le mécanisme est vraisemblablement le suivant :

$$\text{Ar-C(NHAr}'\text{)-CH-CH-N}^{+}\text{(H)Ar}' \ \text{(I)} \xrightarrow[\text{(-H}^+\text{)}]{\text{HNR}_1\text{R}_2} \text{Ar-C(NHAr}'\text{)=CH-CH=N-Ar}' \ \text{(II)}$$

$$\xrightarrow{\text{HNR}_1\text{R}_2} \left[\text{Ar-C(NHAr}'\text{)=CH-CH(NHAr}'\text{)(NR}_1\text{R}_2\text{)} \right] \xrightarrow[\text{(-Ar}'\text{NH}_2\text{)}]{\text{H}^+} \text{Ar-C(NHAr}'\text{)-CH-CH-N}^{+}\text{R}_1\text{R}_2 \ \text{(III)}$$

Il y aurait en premier lieu déprotonation spécifique du sel conduisant à l'aryl-3 arylamino-3 propénimine (II), puis addition-élimination portant sur le groupement fonctionnel imine fournissant le sel (III).

La vraisemblance du mécanisme proposé repose sur les observations suivantes :

— l'alkylamine réagissant sur le sel (I), en quantités équimoléculaires, déprotone l'azote lié au carbone 1 et conduit à l'imine (II). Rappelons [1] que NH_3 a le même comportement;

— l'imine (II) réagit avec l'alkylamine pour donner, après acidification, le sel (III).

Le tableau I rassemble les points de fusion et les rendements des sels (III) obtenus par transamination.

TABLEAU I

p-$CH_3OC_6H_4$–C(=N⁺(H)Ar)–CH=CH–NR_1R_2 ClO_4^- (III)

Ar	—NR_1R_2	F° (C)	Rdt (%)
C_6H_5	—$NHCH_3$	136-137	68
C_6H_5	—N $(CH_3)_2$	156-158	89
C_6H_5	—N $(C_2H_5)_2$	123-125	89
C_6H_5	—N (pyrrolidino)	208-210	82
C_6H_5	—N (pipéridino)	161-163	84
C_6H_5	—N O (morpholino)	207-208	78
p-$CH_3C_6H_4$	—N $(CH_3)_2$	137-140	72
p-$CH_3OC_6H_4$	—N $(CH_3)_2$	138-142	65

La structure des sels (III) résulte de la nature de leurs produits d'hydrolyse :

$$\underset{(III)}{Ar–C(=\overset{+}{N}HAr')–CH=CH–N(CH_3)_2} \xrightarrow[\text{(Méthode A)}]{NaOH\ (H_2O)} \underset{(IV)}{Ar–C(NHAr')=CH–CHO}$$

L'hydrolyse des sels de N-(aryl-3 arylamino-3 allylidène) diméthylammonium (III) en présence de soude diluée conduit aux aryl-3 arylamino-3 propénals (IV) avec de bons rendements (méthode A).

La structure des composés (IV) est bien celle d'aminopropénals comme en témoignent les spectres de RMN :

p-anisyl-3 *p*-toluidino-3 propénal (IV *a* : Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, Ar' = *p*-$CH_3C_6H_4$) : F 125-130°;

Spectre de RMN ($CDCl_3$) : H lié au carbone 2 à $5{,}24.10^{-6}$ et H aldéhydique à $9{,}19.10^{-6}$ couplés de 2,4 Hz.

Si la transamination avait affecté le carbone 3, l'hydrolyse précédente aurait fourni la *p*-anisyl-1 *p*-toluidino-3 propénone (V *a*) qui diffère de (IV *a*) par son spectre de RMN et son point de fusion (*voir* ci-après).

2. Nous avons ensuite examiné le comportement des sels de N-(aryl-3 arylamino-3 allylidène) arylammonium (I) vis-à-vis de l'hydrolyse :

— en présence d'acétate de sodium (milieu légèrement basique), l'hydrolyse semble se faire par l'intermédiaire de l'imine (II) (isolable dans le milieu réactionnel). On obtient l'aryl-3 arylamino-3 propénal (IV) (méthode B);

— en présence d'hydrogénosulfite de sodium (milieu légèrement acide), l'hydrolyse affecte le carbone 3 fournissant l'aryl-1 arylamino-3 propénone (V) avec de faibles rendements.

TABLEAU II

Ar	F° (C)	Rdt (%) Méthode A	Rdt (%) Méthode B
C_6H_5	133-135	90	15
p-$CH_3C_6H_4$	125-130	84	15
p-$CH_3OC_6H_4$	142-144	80	4

p-anisyl-1 *p*-toluidino-3 propénone (V *a* : Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$, Ar' = *p*-$CH_3C_6H_4$) : F 153-154° [2].

Spectre de RMN ($CDCl_3$) [3] : H lié au carbone 2 à $6{,}03.10^{-6}$ et H lié au carbone 3 à $7{,}53.10^{-6}$ couplés de 8,2 Hz; ce dernier doublet est lui-même dédoublé par H lié à l'azote : J = 12,3 Hz.

Le tableau II rassemble les points de fusion et les rendements relatifs aux aryl-3 arylamino-3 propénals.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) A. Reliquet et F. Reliquet-Clesse, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 689.

(2) M. Bard et G. Duguay, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1641.

(3) M. Bard, Communication personnelle.

Laboratoire de Chimie organique II,
U. E. R. de Chimie,
B. P. nº 1044,
44037 *Nantes-Cedex,*
Loire-Atlantique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitution nucléophile sélective : Application à la synthèse de l'éthoxy-4 nicotinoate d'éthyle.* Note (*) de MM. **Gérard Lhommet** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

On décrit la synthèse de l'éthoxy-4 chloro-6 nicotinoate d'éthyle par une réaction de substitution nucléophile sélective, effectuée sur le dichloro-4.6 nicotinoate d'éthyle, par l'éthylate de sodium.

Nous avons décrit [1] la synthèse de l'éthoxy-4 nicotinoate d'éthyle (VI) à partir de l'acide chloro-4 nicotinique (V) dont la préparation avait été effectuée au départ de la β-picoline (I) selon la méthode de W. C. J. Ross [2] (schéma I).

(I) $\xrightarrow{H_2O_2}$ (II) $\xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3}$ (III) $\xrightarrow{PCl_3}$ (IV) $\xrightarrow{KMnO_4}$ (V) $\xrightarrow[(2)\ EtOH]{(1)\ SOCl_2}$ (VI)

Schéma I

La préparation de l'ester (VI) par cette méthode est longue et délicate; en effet, les passages de (II) à (III), de (III) à (IV) et de (IV) à (V) sont très exothermiques, et la réaction ne peut être modérée qu'en opérant sur des quantités limitées. Le rendement total est seulement de 18 %. Aussi avons-nous envisagé une autre méthode de synthèse utilisant le dihydroxy-4.6 nicotinoate d'éthyle (VII) aisément préparé (60 %) à partir de l'acétone dicarboxylate d'éthyle [3], et facilement transformable en dichloro-4.6 nicotinoate (VIII) [4]. La littérature [5] signale que les

(VII) → (VIII) → (IX) → (VI)

Schéma II

halogènes situés sur le sommet -4 de la pyridine sont plus facilement substituables que les halogènes en -2 et -6; par ailleurs, l'hydrogénolyse des chloropyridines est souvent aisée ([6]). Les transformations du schéma II ont ainsi pu être réalisées.

1. DICHLORO-4.6 NICOTINOATE D'ÉTHYLE (VIII). — Obtenu par action de l'oxychlorure de phosphore à reflux, sur (VII) durant 7 h.

$C_8H_7O_2NCl_2$ ([7]); $\acute{E}_{0,01}$ 85°C; F 29-30°C; Rdt 70,5 %.

Spectre RMN ($CDCl_3$) (sont indiquées les valeurs δ des déplacements chimiques en parties par million, le nombre de protons et la multiplicité spectrale : les abréviations *s*, *d*, *t*, *q*, désignant respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet) : 1,43, **3**, *t* ; 4,48, **2**, *q*; 7,51, **1**, *s*; 8,90, **1**, *s*.

2. ÉTHOXY-4 CHLORO-6 NICOTINOATE D'ÉTHYLE (IX). — Par action de l'éthylate de sodium mole à mole sur le dichloro-4.6 nicotinoate d'éthyle (VIII), en solution alcoolique à 0°.

$C_{10}H_{12}O_3NCl$; F 73-74°C (éther de pétrole); Rdt 82,5 %.

Spectre RMN ($CDCl_3$) : 1,40, **3**, *t*; 1,51, **3**, *t*; 4,23, **2**, *q*; 4,41, **2**, *q*; 6,96, **1**, *s*; 8,75, **1**, *s*.

3. ÉTHOXY-4 NICOTINOATE D'ÉTHYLE (VI). — Par hydrogénation (Pd/C à 5 %) de (IX) en solution éthanolique, additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré.

$C_{10}H_{13}O_3N$; $\acute{E}_{0,075}$ 104°C; F 38°C; Rdt 93 %.

Spectre RMN ($CDCl_3$) : 1,37, **3**, *t*; 1,46, **3**, *t*; 4,17, **2**, *q*; 4,34, **2**, *q*; 6,85, **1**, *d*; 8,50, **1**, *d*; 8,85, **1**, *s*.

Par cette nouvelle méthode de synthèse, l'éthoxy-4 nicotinoate d'éthyle est obtenu rapidement avec un rendement de 32 % à partir de l'acétone dicarboxylate. Ceci autorise un accès plus commode aux pyranno et furo-[3.2-*c*] pyridines et à l'aza-6 flavone [([1]), ([8])].

(*) Séance du 13 novembre 1972.

([1]) G. LHOMMET, H. SLIWA et P. MAITTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1435.
([2]) W. C. J. ROSS, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 1816.
([3]) (*a*) G. ERRERA, *Chem. Ber.*, 31, 1898, p. 1682; (*b*) H. J. DEN HERTOG, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 65, 1946, p. 129.
([4]) H. TRACY et R. C. E. EDERFIELD, *J. Org. Chem.*, 6, 1941, p. 54.
([5]) H. J. DEN HERTOG, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 67, 1948, p. 381.
([6]) J. R. STEVENS, R. H. BENTEL et E. CHAMBERLAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1093.
([7]) Les analyses des produits nouveaux ont donné des valeurs correctes.
([8]) G. LHOMMET, H. SLIWA et P. MAITTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1442.

Laboratoire de Chimie XIV,
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effets des substituants méthyle en fonction des solvants sur la transition $n \to \pi^*$ des cyclopentanones et des cyclohexanones.* Note (*) de MM. **Raymundo Gallardo-Herrero**, **Gilbert Torri**, **Jean-François Gal** et **Marcel Azzaro**, transmise par M. Max Mousseron.

La mesure de l'énergie de la transition $n \to \pi^*$ des cyclopentanones et des cyclohexanones différemment méthylées, dans plusieurs solvants, polaires et apolaires, nous a permis de mettre en évidence l'importance de la nature du milieu sur l'effet des substituants. Nous montrons que le déplacement de fréquence attribuable aux méthyles doit être interprété en fonction du type de solvant. Dans le cas des solvants apolaires, la constante diélectrique est déterminante.

Dans un travail précédent sur des cétones cycliques non substituées ([1]), nous avons montré que l'effet des solvants sur l'énergie de la transition $n \to \pi^*$ du groupement carbonyle dépendait de la taille du cycle portant le chromophore.

Les substituants modifient également l'énergie des niveaux électroniques. Il faut alors tenir compte de l'effet électronique qu'ils exercent et de leur position par rapport au chromophore. Dans le cas d'enchaînements du type

$$R—C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O\\ \searrow X\end{matrix}$$

le remplacement de X=H par NH_2, OH ou CH_3, entraîne un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption [([2]), ([3])]. Par contre, la substitution d'un hydrogène en α d'un carbonyle cétonique par un groupement méthyle induit un déplacement bathochrome de la bande d'absorption [([4]), ([5])]. La cause déterminante du déplacement de fréquence est, dans ce cas, l'orientation relative dans l'espace du groupement C=O et du substituant [([6]), ([7])].

Nous pensons qu'il est impossible de généraliser ces règles puisqu'il faut tenir compte des effets des solvants [([7]), ([8]), ([9])].

Partie expérimentale. — Les spectres ont été enregistrés avec un spectrophotomètre « CARY » 14, à la vitesse de 2,5 Å/s. L'appareil a été étalonné avant et après chaque série d'enregistrements. La résolution de l'appareil et la forme des courbes d'absorption nous ont permis d'effectuer des mesures avec une précision supérieure à 3 Å dans l'étendue spectrale du groupement carbonyle, et une reproductibilité de l'ordre de 1 Å. Les maximums d'absorption enregistrés et mesurés en échelle linéaire de longueur d'onde, sont convertis en nombre d'onde.

Nous avons utilisé des cuves d'un trajet optique de 1 cm dans un compartiment maintenu à 10°C, la concentration en cétone étant de 10^{-2} M/l environ.

Les cyclopentanones ainsi que certaines des cyclohexanones ont été synthétisées au laboratoire. Les produits d'origine commerciale ont été purifiés. Les solvants de qualité spectroscopique ont été séchés sur tamis moléculaire.

TABLEAU I

Déplacement des fréquences du groupement carbonyle des cyclopentanones substituées par rapport à la cyclopentanone dans les solvants apolaires
($\Delta\nu$ est exprimé en cm^{-1})

Les différences de fréquences par rapport au dérivé non substitué, sont exprimées en cm^{-1}.
Le signe négatif correspond à un déplacement bathochrome.
Le signe positif correspond à un déplacement hypsochrome.

Cétone	Solvant (a)	(b)	(c)	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	CH_3CN	EtOH	MeOH	H_2O
Cyclopentanone..	33 300	33 300	33 480	34 010	33 920	34 000	34 750	34 890	35 710
Méthyl-2....	+160	+170	+100	+ 60	+ 70	+ 80	—210	—180	— 390
Diméthyl-2.5.	+200	+160	+ 40	—100	0	— 70	—710	—800	— 960
Transdiméthyl-2.3.	+280	+250	+170	+110	+120	+120	—300	—420	— 560
Triméthyl-2.2.4..	+ 50	+ 70	— 20	— 70	—140	—210	—620	—760	— 920
Tétraméthyl-2.2.4.4.	+430	+370	+ 90	— 90	+ 40	+ 40	—810	—890	—1370
Constante diélectrique D...	1,94	2,023	2,238	4,806	8,93	37,5	24,55	32,70	78,30

([a]) *n*-heptane; ([b]) Cyclohexane; ([c]) Tétrachlorure de carbone.

TABLEAU II

Déplacement des fréquences des groupements carbonyle des cyclohexanones substituées par rapport à la cyclohexanone dans différents solvants apolaires et polaires

Cétone	Solvant (a)	(b)	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2	CH_3CN	EtOH	MeOH	H_2O
Cyclohexanone..	34 330	34 310	34 170	34 820	34 810	34 890	35 370	35 420	36 110
Méthyl-2....	+250	+210	— 70	— 10	—160	— 40	—260	—180	—240
Méthyl-3....	+200	+170	— 40	—130	—110	— 60	—120	— 20	— 60
Méthyl-4....	— 20	—100	— 10	+ 10	+130	— 10	— 70	+ 10	— 90
Diméthyl-2.6.	+450	+470	+110	— 40	— 30	0	—280	—270	—400
Triméthyl-3.3.5..	—640	—610	—310	—130	-	—380	—330	—410	—360
Tétraméthyl-3.3.5.5.	—720	—800	—500	—460	+490	—560	—560	—640	-
Diméthyl-4.4.	+ 70	+ 90	+ 30	+ 80	+ 30	+ 10	—120	— 10	+130
t-Bu-4......	— 60	— 40	0	+ 70	—110	— 50	—100	+ 40	+150
Constante diélectrique D...	1,924	2,023	2,238	4,806	8,93	37,5	24,55	32,70	78,30

([a]) *n*-heptane; ([b]) Cyclohexane.

Résultats. — L'analyse des tableaux I et II nous permet de formuler un certain nombre de remarques :

— la méthylation des cyclanones apporte des variations de fréquence qui diffèrent avec les caractéristiques des solvants (polarité, constante diélectrique, possibilité de formation de liaisons hydrogène);

— contrairement à ce qui est cité généralement ([2a]), nous observons un déplacement hypsochrome induit par les substituants méthyle dans les solvants *apolaires* ([10]). On ne peut donc pas généraliser, pour les solvants polaires, l'effet bathochrome des substituants;

— nous vérifions que les substituants provoquent un effet bathochrome dans les solvants *polaires protiques*;

— dans les solvants *polaires aprotiques*, le déplacement dépend du site du substituant;

— dans la plupart des cas, on constate qu'à une augmentation de la constante diélectrique correspond une diminution de la solvatochromie.

Conclusion. — L'étude des effets des substituants sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ des cyclanones doit tenir compte de l'influence des solvants. Actuellement, nous complétons la série des cyclopentanones et cyclohexanones différemment méthylées afin de préciser la part des effets inductifs, stériques et d'hyperconjugaison dans les solvants utilisés.

Des études en cours, analogues à celles déjà effectuées sur les cyclanones non substituées ([1]) (théorie de Mac Rae, paramètres empiriques de polarité) [([11]), ([12])], nous permettront de préciser l'influence des solvants en fonction de la substitution par des groupements alcoyle.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

([1]) (*a*) R. Gallardo-Herrero, *Thèse de spécialité*, Nice, 1972; (*b*) R. Gallardo-Herrero, G. Torri, J. F. Gal et M. Azzaro, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

([2]) (*a*) E. S. Stern et C. J. Timmons, *Introduction to electronic absorption spectroscopy in organic chemistry*, Edward Arnold Ed., London, 1970; (*b*) R. S. Mulliken, C. A. Rieke et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 41.

([3]) C. N. R. Rao, *Espectroscopia ultravioleta y visible*, Alhambra Ed., Madrid, 1970, p. 37.

([4]) P. M. Hayes et C. J. Timmons, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 529.

([5]) A. Cosse-Barbi : (*a*) *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 380; (*b*) *Spectrochim. Acta*, 28, 1972, p. 523; (*c*) *Ibid.*, 28, 1972, p. 539; (*d*) *Ibid.*, 28, 1972, p. 561.

([6]) (*a*) R. C. Cookson, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 282; (*b*) R. C. Cookson et Sh. Dandegaouker, *Ibid.*, 1955, p. 1651; (*c*) C. W. Bird, R. C. Cookson, *Ibid.*, 1956, p. 3675; (*d*) D. H. R. Barton et R. C. Cookson, *Quart. Rev.*, 10, 1965, p. 44.

([7]) D. Quoc-Quan, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 2374.

([8]) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 453.

([9]) S. Bory, M. Fetizon, P. Lazlo et D. H. Williams, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2541.

([10]) On note certaines exceptions dans le cas des cyclohexanones (méthyl-4, *t*-Bu-4, triméthyl-3.3.5, tétraméthyl-3.3.5.5).

([11]) E. G. Mac Rae, *J. Phys., Chem.*, 61, 1957, p. 562.

([12]) C. Reichardt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 4, 1965, p. 29.

Laboratoire de Chimie-Physique organique,
U. E. R. D. M.,
Université de Nice,
parc Valrose,
06000 *Nice,*
Alpes-Maritimes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement et caractéristiques d'un nouveau glycolipide de* Nocardia caviae [1]. Note (*) de Mme **Marie-Thérèse Pommier** et M. **Georges Michel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Un nouveau glycolipide a été trouvé dans les extraits lipidiques de *Nocardia caviae*. Après sa séparation des lipides neutres et des phospholipides par chromatographie sur acide silicique, il a été purifié par précipitation d'une solution dans le mélange chloroforme-méthanol (1 : 4). C'est un composé acide renfermant une fraction lipidique avec des acides gras linéaires saturés en C_{14}, C_{16} et C_{18} liés par des liaisons ester à une partie hydrosoluble constituée de glucose lié à un polyhydroxyacide.

Au cours d'une étude des lipides de plusieurs espèces de *Nocardia*, un nouveau glycolipide a été décelé dans l'une des souches étudiées : *Nocardia caviae* I. M. 1381 [2]. Nous décrivons ici son isolement et ses caractéristiques.

1. Extraction et purification du glycolipide. — Les bactéries sont cultivées pendant trois semaines sur milieu de Sauton puis récoltées par filtration, lavées et extraites trois fois par le mélange chloroforme-méthanol (2 : 1).

Les extraits lipidiques sont soumis à un lavage selon Folch et coll. [3] puis fractionnés par chromatographie sur colonne d'acide silicique « Unisil » selon Vorbeck et Marinetti [4]. Le dosage des sucres par l'anthrone [5] indique la présence d'un composé glycolipidique élué par le mélange chloroforme-acétone, puis l'acétone à côté de phospho-inosito-mannosides élués par les mélanges chloroforme-méthanol.

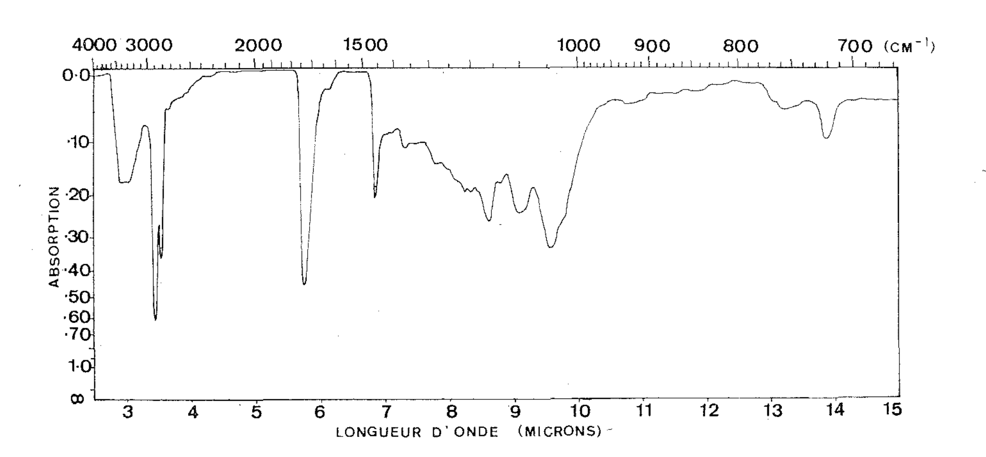
La fraction glycolipidique éluée par les solvants renfermant de l'acétone est purifiée par précipitations répétées à froid dans le mélange méthanol-chloroforme (4 : 1). Le précipité obtenu donne par chromatographie sur couches minces dans plusieurs solvants une seule tache révélée par pulvérisation d'une solution à 10 % d'acide sulfurique.

2. Caractéristiques du glycolipide. — Après plusieurs reprécipitations, le glycolipide se présente sous l'aspect d'un solide blanc F 57°, $[\alpha]_D + 66^\circ$ ($c = 15{,}6.10^{-4}$ g/cm³ dans le chloroforme), le spectre infrarouge est indiqué sur la figure : il montre une bande OH à 3 380 cm⁻¹, une bande carbonyle à 1730 cm⁻¹ et les bandes caractéristiques des esters vers 1100-1200 cm⁻¹.

Les recherches du phosphore et de l'azote sont négatives. Après chromatographie sur papier, le glycolipide donne une réaction positive avec le réactif periodate-benzidine [6] caractéristique des fonctions α-glycols. L'acétylation par l'anhydride acétique en présence de pyridine augmente

les valeurs des R_f. Le traitement par le diazométhane modifie également le comportement chromatographique du glycolipide avec augmentation des R_f, ce qui correspond à l'estérification d'une fonction acide présente dans le composé initial. Ces résultats sont indiqués dans le tableau.

3. CONSTITUANTS DU GLYCOLIPIDE. — L'hydrolyse acide du glycolipide est effectuée par HCl 2 N à 110° pendant 2 h. L'extraction de l'hydrolysat par le mélange eau-éther donne une fraction hydrosoluble et une



fraction éthérosoluble. La fraction éthérosoluble représente 45 % du glycolipide, elle est chromatographiée sur couches minces de gel de silice dans le solvant hexane-éther-acide acétique (70 : 30 : 1) et donne une seule tache de R_f 0,40 correspondant à des acides gras. Ces acides sont méthylés par le diazométhane, la chromatographie sur couches minces des esters méthyliques indique la présence de composés non hydroxylés; l'analyse par chromatographie gaz-liquide sur colonne d'« Apiezon L » à 7 % et de DEGS à 20 % sur « Chromosorb » donne les acides saturés, linéaires en C_{14} : 11 %, C_{16} : 56 %, C_{18} : 31 %.

TABLEAU

R_f du glycolipide, du glycolipide acétylé et du glycolipide méthylé par le diazométhane

Solvants	Glycolipide	Glycolipide acétylé	Glycolipide méthylé
Chloroforme-méthanol-ammoniaque (65 : 25 : 4).....	0,36	0,74	0,80
Chloroforme-méthanol-eau (65 : 25 : 4)............	0,60	0,71	0,88
Chloroforme-méthanol (9 : 1)....................	0,08	0,75	0,55

La fraction hydrosoluble est analysée par chromatographie sur papier dans plusieurs solvants. On note la présence de deux composés révélés par le réactif periodate-benzidine; l'un est identifié au glucose, l'autre composé (X) possède un comportement chromatographique différent des polyols témoins (glycérol, inositol), des oses et des acides uroniques constituants habituels des glycolipides naturels. Le composé (X) est retenu sur résine cationique, ce qui est en faveur de la présence d'une fonction acide. Cette fonction est confirmée après méthylation par le diazométhane des produits hydrosolubles de l'hydrolysat : le glucose est inchangé et le comportement chromatographique du composé (X) dans le solvant butanol-pyridine-eau (3 : 1 : 1) est modifié dans le sens d'une augmentation de la valeur du R_f qui passe de 0,04 à 0,28, en accord avec la disparition de la fonction acide. Le composé (X) estérifié est encore révélé par le réactif periodate-benzidine, il renferme donc des fonctions α-glycols, c'est un acide polyhydroxylé.

L'hydrolyse alcaline du glycolipide en solution chloroformique est effectuée par la potasse 0,2 M pendant 30 mn à température ordinaire. Le mélange est neutralisé par HCl, extrait par l'éther qui sépare les acides gras et passé sur colonne de « Sephadex » G 25 pour éliminer les sels. Un seul composé hydrosoluble est recueilli, il est homogène par chromatographie sur papier dans divers solvants : $R_f = 0{,}12$ dans butanol-acide acétique-eau (60 : 15 : 25), $R_f = 0{,}04$ dans butanol-pyridine-eau (6 : 4 : 3), $R_f = 0{,}45$ dans isopropanol-ammoniaque-eau (7 : 2 : 1). Une partie aliquote de ce composé hydrosoluble, hydrolysée par HCl 2 N à 110° pendant 2 h, donne le glucose et l'acide polyhydroxylé (X).

Le glucose est dosé par la méthode à l'anthrone ([5]) et par la glucose oxydase ([7]), le glycolipide purifié renferme 17 % de glucose. Le dosage des fonctions esters par la méthode à l'hydroxylamine ([8]) indique la présence de deux fonctions ester pour une molécule de glucose et pour une molécule du polyol acide (X) dont le poids moléculaire serait voisin de 350.

Des glycolipides ont déjà été rencontrés dans certaines souches de *Nocardia*. Lanéelle et Asselineau ont isolé à partir des lipides liés de *N. brasiliensis* un nocardate d'arabinose ([9]) et récemment Yano et coll. ont trouvé des esters de tréhalose dans différentes espèces de *Nocardia* ([10]). Le glycolipide isolé de *Nocardia caviae* est d'un type nouveau : il renferme un constituant inhabituel, un polyol acide (X) lié au glucose, le glucoside de polyol est estérifié par deux molécules d'acides gras linéaires en C_{14}, C_{16} ou C_{18}. La détermination complète de la structure du polyol et du glycolipide est en cours.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

([1]) 24e Communication sur les constituants des *Nocardia*, 23e Communication : C. Bordet, M. Karahjoli, O. Gateau et G. Michel, *Int. J. Syst. Bacteriol.* (sous presse).

(2) M. T. POMMIER-MAURICE, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Biochimie, Lyon, 1971.
(3) J. FOLCH, M. LEES et G. H. S. STANLEY, *J. Biol. Chem.*, 226, 1957, p. 496.
(4) M. L. VORBECK et G. V. MARINETTI, *J. Lipid Res.*, 6, 1965, p. 3.
(5) N. S. RADIN, F. B. LAVIN et J. R. BROWN, *J. Biol. Chem.*, 217, 1955, p. 789.
(6) H. T. GORDON, W. THORNBURG et L. N. VERUM, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 849.
(7) M. BLECHER et A. WHITE, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 282.
(8) A. ANTONIS, *J. Lipid Res.*, 1, 1960, p. 485.
(9) M. A. LANEELE et J. ASSELINEAU, *F. E. B. S. Letters*, 7, 1970, p. 64.
(10) I. YANO, Y. FURUKAWA et M. KUSUNOSE, *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 17, 1971, p. 329.

Laboratoire de Chimie biologique,
Université de Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne,*
Rhône.

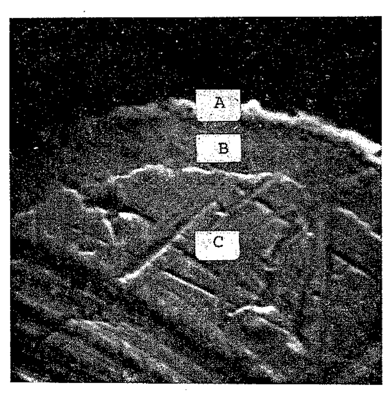
NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'établissement d'une barrière de diffusion entre une fibre de bore et son substrat de tungstène.* Note (*) de MM. Georges Slama et Alain Mocellin, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Le bore peut être utilisé sous forme de fibres de renforcement mécanique [(1), (2)] dans des structures composites. Cette utilisation est déjà faite dans l'industrie aéronautique. Les filaments de bore sont habituellement élaborés par la réduction au voisinage d'un fil de tungstène chauffé d'un halogénure de bore suivant une réaction du type

$$BCl_3 + 3/2\, H_2 \rightarrow B + 3\, HCl.$$

Le bore ainsi déposé sur le fil diffuse alors dans ce substrat en formant des couches de borures WB_4, W_2B_5, WB.



A
B

Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Fil de tungstène carburé. (G × 3 200.)
A : couche externe WC; B : couche moyenne W_2C; C : âme de tungstène.

Fig. 2. — Fil de tungstène carburé. (G × 6 400.)
A : couche externe WC; B : couche moyenne W_2C.

Le taux d'expansion (3) de ces borures de tungstène étant supérieur à 1, la boruration du substrat se fait avec augmentation de volume, ce qui provoque l'apparition de contraintes dans ces composés et dans la matrice; les propriétés de la matrice, sa géométrie et la quantité relative des borures formés peuvent ainsi influer sur la qualité mécanique de la fibre.

Pour s'affranchir des limitations dues à la boruration du substrat de tungstène, une couche intermédiaire de carbure de tungstène est formée à la surface de ce substrat, préalablement au dépôt de bore, afin de limiter ou empêcher la diffusion du bore. Le montage expérimental utilisé est constitué d'un réacteur à fibres classique précédé d'une chambre supplémentaire dans laquelle circule un hydrocarbure (CH_4 ou C_2H_4). Dans l'axe de cette chambre d'un diamètre de 12,5 mm et d'une longueur de 0,5 m se trouve le fil de tungstène dont la température est repérée par un pyromètre optique à disparition de filament, le chauffage étant assuré par l'intermédiaire de contacteurs électriques à mercure. Nous avons effectué deux séries d'expériences :

Dans une première série nous avons mis au point les conditions de carburation du fil de tungstène, puis dans une seconde série nous avons effectué divers dépôts de bore et observé les structures de la fibre résultante. Tous ces essais se sont fait en régime dynamique, c'est-à-dire pendant le défilement du fil.

TABLEAU I

Condition de carburation d'un fil de tungstène
(diamètre initial : 50 μ)

Gaz carburant (débit : 1 l/mn)	Temps de séjour du fil dans le réacteur (s)	Température moyenne (°C)	Épaisseur totale de la couche transformée (μ)
CH_4	1,5	1100	0
		1200	1
		1300	2
		1400	7
		1500	9
		1600	10
		1700	15
	0,25	1100	0
		1200	1
		1300	1
		1400	1
		1500	2
		1600	4
		1700	8
		1800	10
C_2H_4	0,25	1200	0
		1300	1
		1400	2
		1500	3

Pour les commodités de la manipulation et pour faciliter l'observation métallographique, nous avons d'abord utilisé du fil de tungstène de 50 μ de diamètre. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau I, le débit de gaz carburant utilisé avait été fixé à 1 l/mn à la pression atmosphérique et à la température de 20°C.

Au cours des premiers essais de carburation, nous avons noté la présence simultanée des deux carbures WC et W_2C, aussi bien en radiocristallographie que par examen métallographique. Les figures 1 et 2 montrent l'aspect en microscopie électronique à balayage d'un semblable fil de tungstène carburé. Nous avons ensuite vérifié qualitativement que des résultats identiques pouvaient être obtenus lorsque l'on utilise un fil de tungstène plus fin, de diamètre 12,5 μ, substrat habituel des fibres de bore. Nous avons également noté de fréquentes instabilités de température en certains endroits localisés du fil : des « points chauds » apparaissent qui conduisent très rapidement à la rupture, surtout à haute température. Pour supprimer ce phénomène le débit de gaz carburant et la température du fil ont été modifiés systématiquement. Il a été observé que pour un débit de 1,7 l/mn de gaz carburant et pour une température de dépôt de 1200°C, il est possible d'obtenir un fil de tungstène carburé sans apparition de points chauds. Les propriétés mécaniques de cette fibre après dépôt de bore sont légèrement inférieures à celles de la fibre obtenue de manière classique sans traitement de précarburation. Ces conditions de carburation sont un optimum; en effet pour des températures ou des débits plus faibles ou plus forts, il y a apparition de points chauds et diminution des propriétés mécaniques de la fibre après dépôt de bore. L'ensemble de ces résultats est présenté dans les tableaux II et III : il faut noter qu'il n'y a plus dans les conditions optimales, de formation du carbure W_2C, seul le carbure WC est formé. D'autre part on peut constater sur ces tableaux que la carburation permet de former une barrière de diffusion pour le bore puisque les composés WB_4 et W_2B_5 n'apparaissent plus; toutefois cette barrière n'est qu'imparfaite puisque le borure WB est toujours présent.

TABLEAU II

Influence du débit de CH_4, *à* 1200°C, *sur l'apparition des phases et la résistance mécanique après la boruration*

Débit (l/mn)............	0	Intermédiaire	1,7	Supérieur
Phases présentes................	B	B	B	B
	WB_4	WB_4	WB	WB
	W_2B_5	W_2B_5	–	–
	–	W_2C	WC	WC
	–	WC	W	W
	–	W	–	–
Résistance mécanique (hbars)......	380	(*a*)	340	(*b*)

(*a*) Fibre très fragile.
(*b*) Fibre très fragile (150).

Pour expliquer l'existence de conditions critiques optimales de débit de gaz et de température de précarburation, l'hypothèse suivante peut être faite : lors de la formation de couches de composés à la surface d'un

TABLEAU III

Influence de la température à débit fixé (1,7 l/mn)
sur l'apparition des phases et la résistance mécanique des fibres après le dépôt de bore

Température (°C).........	Inférieure	1200	Supérieure
Phases présentes..................	B WB_4 W_2B_5	B WB WC W	B WB (WB_4; W_2B_5 traces) WC W
Résistance mécanique (hbars).......	Faible (*)	340	Faible (*)

(*) Fibre très fragile.

métal des contraintes apparaissent dues à des taux d'expansion supérieurs à 1. L'intensité de ces contraintes dépend de la vitesse de formation de ces composés, de la valeur de leur taux d'expansion et des propriétés mécaniques respectives du substrat et des composés à la température du dépôt [(4), (5)].

L'augmentation de température a pour effet de permettre la relaxation des contraintes par déformation sans rupture, mais aussi d'augmenter l'intensité des contraintes car la vitesse de croissance des composés est plus importante. Il en résulte un optimum technique pour la température. L'optimum de débit de gaz carburant est plus difficile à expliquer mais il est probable que l'augmentation du pouvoir carburant (augmentation du débit) favorise la formation de la phase WC au détriment de la phase W_2C et modifie donc les contraintes qui apparaissent pendant la carburation. Toutefois un débit trop fort de gaz carburant provoquerait une croissance trop rapide de WC ou un dépôt de carbone libre que peuvent modifier aussi les contraintes auxquelles sont soumis les composés et l'âme. Quand les contraintes de formation des composés ne peuvent être absorbées par la déformation de ceux-ci ou du substrat, il y a fissuration de la fibre, augmentation locale de la résistance électrique et apparition de points chauds.

Étude effectuée avec l'aide financière de la Société Nationale des Poudres.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) D. MANDINEAU et coll., Brevet français n° 177.405, déposé le 10 décembre 1968.
(2) D. MANDINEAU et coll., Brevet français n° 176.868, déposé le 5 décembre 1968.
(3) Le taux d'expansion est le rapport du volume molaire du composé au volume du nombre d'atomes du métal nécessaire pour former une mole du composé.
(4) G. SLAMA et A. VIGNES, *J. Less Common Metals*, 23, 1971, p. 375-393.
(5) G. SLAMA et A. VIGNES, *J. Less Common Metals*, 24, 1971, p. 1-21.

École Nationale Supérieure des Mines,
Centre des Matériaux,
91100 *Corbeil-Essonnes,*
Essonne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de l'effet Christiansen à la détermination des indices de réfraction du talc au voisinage de la bande des vibrations de valence des hydroxyles* (3 678 cm^{-1}). Note (*) de MM. **René Prost, Magna Santos** et **Antonio Hidalgo**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a déterminé la courbe de dispersion anormale du talc au voisinage de 3 678 cm^{-1} en utilisant la propriété des filtres de Christiansen d'avoir les indices de réfraction du solide et de la matrice qui le constituent égaux pour λ_{Chr}. Les spectres insérés dans cette Note sont une illustration des conséquences de l'effet Christiansen sur le profil des bandes d'absorption infrarouge.

Lorsqu'une radiation électromagnétique traverse un système formé par un solide dispersé dans un autre solide, un liquide ou l'air, aux longueurs d'onde où les courbes de dispersion des indices de réfraction du solide et de la matrice se coupent, le système est optiquement homogène ce qui se traduit par une transmission plus grande de l'échantillon. C'est ce qu'on appelle l'effet Christiansen. Une conséquence immédiate de cet effet est la connaissance, à cette longueur d'onde particulière, appelée habituellement longueur d'onde de Christiansen (λ_{Chr}), de l'indice de réfraction du solide si l'on connaît celui de la matrice à cette même fréquence. Son utilisation pour la détermination des indices de réfraction a déjà été signalée et discutée [1]. Bien que le principe même de cette méthode soit tout à fait général on l'utilise très peu parce qu'elle ne donne qu'une précision médiocre et qu'elle nécessite l'utilisation d'un grand nombre de matrices. Elle reste cependant tout à fait précieuse quand le produit dont on veut mesurer l'indice est une poudre. L'objet de cette Note est précisément la détermination des indices de réfraction de la poudre de talc au voisinage de la bande des vibrations de valence des hydroxyles située à 3 678 cm^{-1}.

Obtention des spectres. — Nous avons utilisé la fraction granulométrique de talc inférieure à 50 μ obtenue par tamisage.

Les spectres du talc dans le KBr, CsBr et CsI ont été obtenus avec des pastilles dont la concentration en talc était de 2 %. Le spectre du talc dont la matrice est l'air a été obtenu avec un dépôt préparé sur un disque de CaF_2 par évaporation d'une suspension de talc dans $C\,Cl_4$. Quant aux spectres du talc dans les différents solvants, nous les avons obtenus en versant la suspension dans une cellule à liquide à épaisseur variable thermostatée à 20°C, dont nous avons rapproché les faces au maximum. Une cellule identique mais ne contenant que le solvant a été placée dans le faisceau de référence pour compenser très exactement l'absorption due au solvant.

Les enregistrements ont été faits avec un spectrophotomètre « Beckman » IR 12.

Résultats. — La figure 1 représente les spectres en transmission du talc dans CS_2, CCl_4, CsBr et l'air. On note l'existence d'une très grande dissymétrie dans la bande d'absorption due à la présence d'un pic de trans-

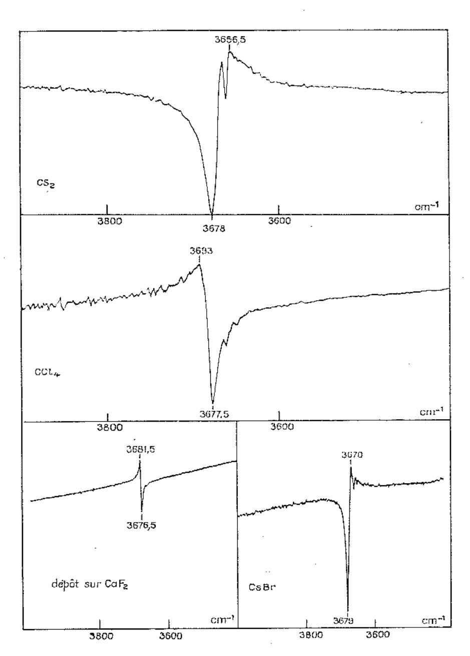


Fig. 1. — Spectres d'absorption infrarouge de la poudre de talc ($< 50\ \mu$) dans des matrices d'indices de réfraction différents.

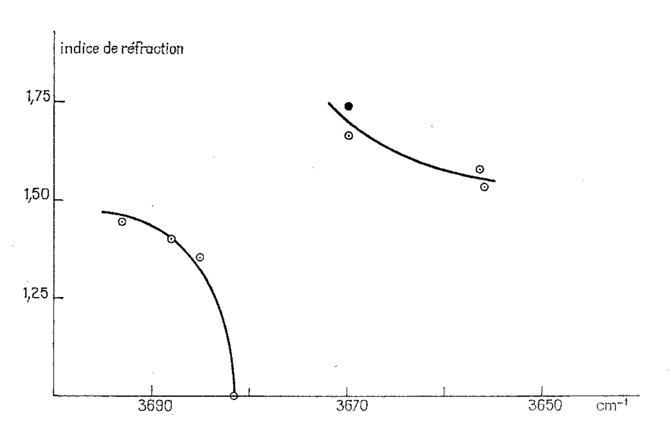


Fig. 2. — Ébauche de la courbe de dispersion anormale du talc au voisinage de la bande des vibrations de valence des hydroxyles (3 678 cm^{-1}).

mission. Le fait que la position du maximum de transmission varie avec l'indice de réfraction de la matrice montre qu'il s'agit d'effet Christiansen. Certains aspects qui concernent les conséquences de l'effet Christiansen

sur le profil et l'intensité des bandes d'absorption seront publiés prochainement.

La présence d'une petite bande d'absorption vers 3 662 cm^{-1} est due au fait que le talc contient une petite quantité de Fe^{++} ([2]). L'existence de cette petite bande gène la localisation précise de λ_{Chr}. Nous avons admis pour la suite que λ_{Chr} coïncidait avec la position du maximum de transmission.

TABLEAU

Nature de la matrice M	Indice de réfraction de M à 20°C et pour $\lambda = 3680\ cm^{-1}$	λ_{Chr} (cm^{-1})
CsI	1,740	3 670
CsBr	1,665	3 670
KBr	1,537	3 656
CS_2	1,580	3 656,5
CCl_4	1,444	3 693
CH_2Cl_2	1,402	3 688
Hexane	1,354	3 685
Air	1	3 681,5

Le tableau rassemble les λ_{Chr} observés pour les différentes matrices étudiées. Sur la figure 2 nous avons porté les valeurs de l'indice du talc correspondant aux λ_{Chr} observées. Nous obtenons ainsi une ébauche de la courbe de dispersion anormale au voisinage de la bande des vibrations de valence des hydroxyles du talc.

Conclusion. — Cette méthode de détermination des indices de réfraction semble particulièrement bien adaptée au cas des poudres même dans le cas de dispersion anormale. Elle nécessite toutefois l'utilisation d'un grand nombre de matrices dont on connaît par ailleurs la courbe de dispersion dans le domaine spectral étudié.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) J. Vincent-Geisse et J. Lecomte, *J. Phys. Rad.*, 20 (11), 1959, p. 841.

(2) R. W. T. Wilkins, *Mineral. Mag.*, 36, 1967, p. 325.

C. N. R. A.,
route de Saint-Cyr,
78000 *Versailles,*
Yvelines

et

Instituto de Optica,
C. S. I. C.,
Madrid-6,
Espagne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence et dosage des polysulfures au cours de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré dans l'eau de mer.* Note (*) de M. **Jacques Boulègue**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les potentiels d'oxydoréduction correspondant aux couples obtenus en prenant les différentes espèces du soufre de valence comprise entre — 2 et + 2, sont très proches les uns des autres [1]; de nombreuses dismutations sont possibles entre ces espèces [2]. Une étude récente de l'oxydation des sulfures a conclu à la possibilité de formation et d'accumulation des polysulfures (S_n^{2-}) sans cependant donner des preuves de leur formation [3].

Ces faits nous ont conduit, à l'occasion d'une étude de la cinétique de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré dans l'eau de mer, à accorder une attention particulière aux intermédiaires de réaction possibles entre H_2S et les produits finaux (thiosulfate, sulfite, sulfate).

Techniques expérimentales. — Les manipulations sont effectuées dans une boîte à gants, sous atmosphère d'azote. Les solutions employées sont préalablement dégazées pendant 12 h avec de l'azote purifié.

Nous avons employé des solutions aqueuses de sulfure de sodium, préparées à partir de Na_2S, 9 H_2O. Leur force ionique est ajustée à 0,7 M par addition de chlorure de sodium. La teneur en sulfure est comprise entre 7.10^{-3}, et 10^{-4} mole/kg. Le pH de début d'oxydation est ajusté entre 7,8 et 8,2 au moyen d'acide chlorhydrique.

L'oxydation est réalisée au moyen d'oxygène pur dont on contrôle la vitesse de passage au moyen d'un débitmètre (100 cm^3/mn). Le pH, le potentiel d'oxydoréduction et le potentiel d'une électrode $Ag\text{-}Ag_2S$ sont enregistrés (référence Ag-AgCl, double jonction).

Périodiquement un prélèvement est effectué. Il sert à mesurer l'absorption en lumière ultraviolette et à effectuer des analyses chimiques. Les analyses portent sur les espèces suivantes : sulfures, polysulfures, soufre, thiosulfate, sulfate; pour les réaliser nous avons employé les techniques préconisées par Szekeres [4] et Ahlgren et Hartler [5].

Résultats. — Une courbe cinétique caractéristique est donnée en figure 1, les spectres ultraviolets lui correspondant se trouvent en figure 2, les analyses faites à $t = 500$ mn sont données dans le tableau.

Mise en évidence des polysulfures. — Une analyse détaillée de la cinétique d'oxydation de l'hydrogène sulfuré sera présentée ultérieurement [7].

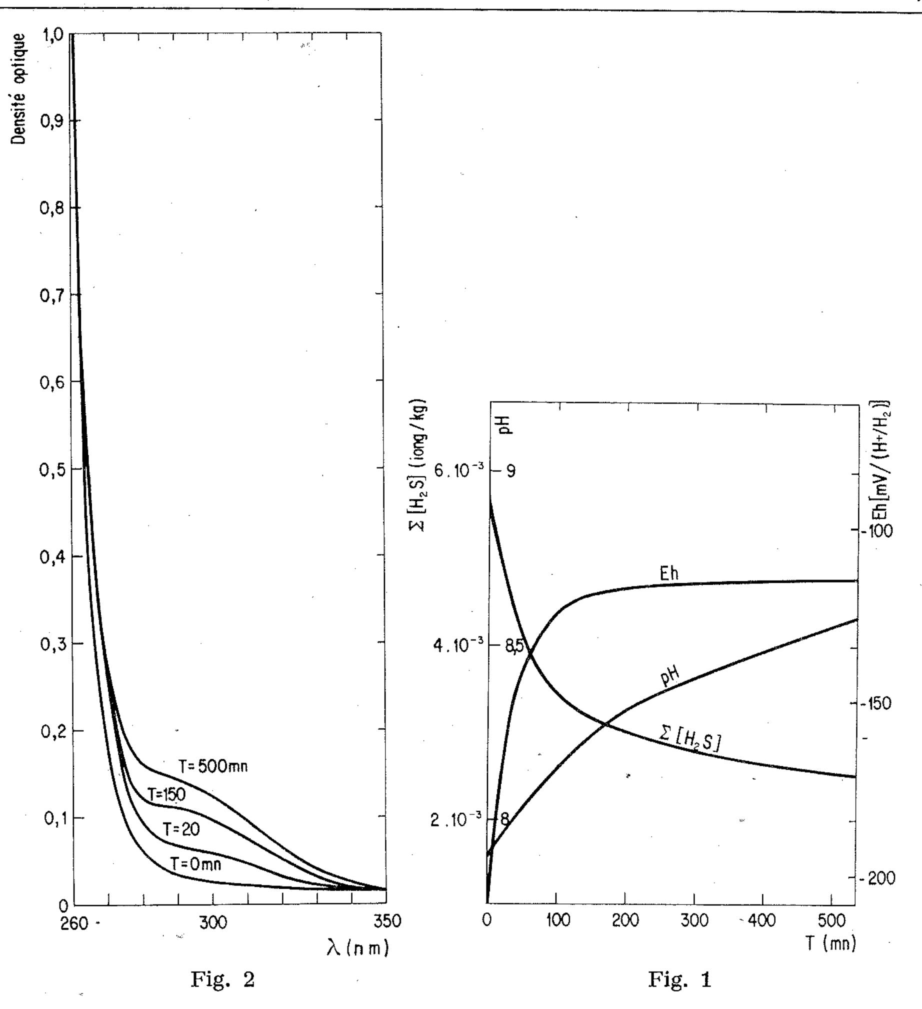


Fig. 2 Fig. 1

Fig. 1. — Courbe cinétique de l'oxydation d'une solution de sulfure de sodium (essai n° 202).

Fig. 2. — Évolution des spectres ultraviolets au cours de l'oxydation (essai n° 202). Largeur des cuves : 0,5 cm.

Le fait caractéristique de nos expériences est la formation de polysulfures. Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet sont caractéristiques des solutions de polysulfures; la mesure de l'absorption à 285 nm permet une estimation de la concentration en polysulfures ([6]).

Les polysulfures peuvent être déterminés par dosage par le sulfite de sodium ([5]). Les résultats ainsi obtenus concordent avec les déterminations spectrophotométriques. Ces mesures sont aussi en accord avec les différences observées entre les ions S^{2-} précipitables sous forme de sulfure d'argent ou de sulfure de zinc et le $\Sigma[H_2S]$ déterminé par les mesures électrochimiques pH et $p\,S^{2-}$ et par dosage iodométrique.

TABLEAU

Analyses faites sur l'essai n° 202
($\Sigma\,[H_2S]_{t=0} = 5{,}6.10^{-3}$ mole/kg)

t (mn)	20	150	500
$\Sigma\,(H_2S)$ (mole/kg)	$4{,}8.10^{-3}$	$3{,}2.10^{-3}$	$2{,}6.10^{-3}$
S_n^{2-} (ions/kg) (dosage par SO_3^{2-})	Non déterminé		1.10^{-4}
S_n^{2-} (ions/kg) (par absorption ultraviolette)	$3{,}5.10^{-5}$	$6{,}5.10^{-5}$	$9{,}25.10^{-5}$
S (s)	Traces	Traces	Traces
$S_2O_3^{2-}$ (ions/kg)	Non déterminé		1.10^{-3}
SO_3^{2-} (ions/kg)	Non déterminé		4.10^{-4}

A partir des données de Maronny [1], le calcul de la concentration en ions S_n^{2-} (principalement S_5^{2-}), en prenant les conditions de pH et $\Sigma\,[H_2S]$ obtenues à $t = 500$ mn et en tenant compte du fait que du soufre est formé, donne $2{,}55.10^{-4}$ iong/kg. Sans que l'on arrive à un équilibre du système $\Sigma\,[H_2S] - S_{(s)}$, on a cependant accumulation des polysulfures au cours du processus dynamique de l'oxydation. Ceci est en accord avec la possibilité des échanges sulfure-polysulfures-soufre [8]. Les phénomènes observés peuvent s'expliquer par un mécanisme proche de celui proposé par Koundo et Keier [3] :

(1) $$3\,SH^- + 3\,O_2 \rightarrow S + S_2O_3^{2-} + 3\,OH^-,$$

(2) $$S_{2n}^{2-} + O_2 + 2\,OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + S_{2n-2}^{2-} + H_2O,$$

(3) $$(n-1)\,S_{n-1}^{2-} + H^+ \rightleftharpoons (n-2)\,S_n^{2-} + SH^-.$$

IMPORTANCE GÉOCHIMIQUE DES POLYSULFURES. — La possibilité de formation et d'accumulation de polysulfures est d'importance en géochimie. Lors de l'analyse des eaux interstitielles de sédiments réducteurs, contenant jusqu'à $\Sigma\,[H_2S] = 10^{-3}$ M, on trouve des teneurs en éléments de transition supérieures à celles correspondant aux produits de solubilité de leurs sulfures [9]. En effet la méthode de dosage à l'iode adoptée par Brooks et coll. [9] leur donne les ions S^{2-} correspondants à $\Sigma\,[H_2S]$ et S_n^{2-}. La possibilité de formation de polysulfures permet d'envisager une activité des ions S^{2-} inférieure à celle que donne une interprétation qui ne connaîtrait pas l'existence de polysulfures. Mis à part la pyrite (FeS_2) on ne connaît pas de sulfure stable en milieu marin [11]. Rickard [11] indique la nécessité d'avoir en présence sulfure et soufre pour permettre la formation de pyrite. Les analyses faites sur les sédiments contenant de la pyrite montrent toujours des traces de soufre associées. Nos résultats permettent d'envisager la formation et la préservation de pyrite dans les milieux marins et lacustres.

Un deuxième point important est la variation lente du potentiel d'oxydoréduction lors de l'oxydation. Les valeurs du Eh et du pH correspondent à la limite des domaines des ions HS^- et S_5^{2-} (2). Valensi (2) avait signalé que l'on doit s'attendre à un effet tampon dans cette région. Il semble que l'on ait dans le processus étudié un véritable effet « tampon oxydoréducteur » qui serait dû à la présence simultanée de sulfure et des polysulfures. Ce qui est accord avec les observations électrochimiques de Allen et Hickling (10). Un tel effet tampon pourrait expliquer la stabilité des fonds marins « euxiniques » dont la mer Noire est un exemple type.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) G. Maronny, *Fonctions thermodynamiques standards des ions sulfurés et polysulfurés en solution aqueuse* (*Thèse d'État*, Paris, 1959).

(2) G. Valensi, *Contribution au diagramme potentiel pH du soufre* (*Comptes Rendus, deuxième réunion, Comité international de Thermodynamique et Cinétique électrochimique*, Milan, 1950, p. 51-68).

(3) N. Koundo et N. Keier, *Cinétique et Catalyse*, 11, 1970, p. 91-99 (en russe).

(4) L. Szekeres, *Acta Chimica Hungaria*, 26, 1971, p. 167-176.

(5) P. Ahlgren et N. Hartler, *Svensk Kemist Tidskritt*, 78, 1966, p. 404-412.

(6) A. Teder, *Svensk Papperstidning*, 70, 1967, p. 197-200.

(7) J. Boulègue et G. Michard, *Comportement du soufre en milieu marin* (à paraître).

(8) H. M. Voge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 1032-1035.

(9) R. Brooks, B. Presley et I. Kaplan, *Geochim. Cosmoch. Acta*, 32, 1968, p. 397-414.

(10) P. Allen et A. Hickling, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1957, p. 1626-1635.

(11) D. Rickard, *Stockholm Contrib. Geol.*, 20, 1969, p. 49-66.

Laboratoire de Géochimie,
I. P. G.,
Université de Paris VI,
11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les tétrakis (dialkylamino) titane* $Ti(NR_2)_4$: *Étude magnétique et magnétooptique.* Note (*) de M. **Robert Choukroun** et Mme **Danièle Gervais**, transmise par M. Fernand Gallais.

La rotation magnétooptique et la susceptibilité magnétique du groupement central TiN_4 des tétrakis (dialkylamino) titane $Ti(NR_2)_4$ ont été mesurées et trouvées de même sens que celles obtenues pour les groupements centraux d'autres édifices covalents d'éléments de transition à leur nombre d'oxydation maximal.

L'ensemble des travaux que nous poursuivons au laboratoire sur les composés tétraédriques des éléments de transition tels que le titane IV, le zirconium IV et le vanadium V nous ont conduits à penser que, dans ces molécules, le groupement central, c'est-à-dire l'ensemble des liaisons covalentes, issues du métal de transition, présente un effet Faraday dont la dispersion obéit à une loi de Serber [1] :

$$\rho = A\frac{\nu^2}{(\nu_0^2-\nu^2)^2} + B\frac{\nu^2}{\nu_0^2-\nu^2} = \rho_A + \rho_B$$

à deux termes, l'un ρ_A négatif et le plus souvent prépondérant, l'autre ρ_B positif dont l'importance relative augmente d'autant plus que la région d'absorption (ν_0) est plus éloignée du domaine spectral où sont effectuées les mesures (ν) [(2), (3), (4)].

Briat et coll. [5] ont pu montrer de leur côté que le signe négatif du terme ρ_A est compatible avec le fait que la première bande d'absorption est attribuée à la transition électronique $t_1^6 \rightarrow t_1^5\, e$.

De plus, il est apparu que dans ces édifices la rotation magnétooptique négative observée est accompagnée d'une susceptibilité positive traduisant le fait que pour ces liaisons, le paramagnétisme indépendant de la température χ_{VV} (de Van Vleck) présente une importance supérieure à celle du diamagnétisme χ_{dia} imposant ainsi son signe à la susceptibilité observée. Nous avons tenté dans un travail récent d'expliquer pourquoi, lorsque ν_0 se trouve dans l'ultraviolet assez lointain, l'importance relative de ρ_A et de χ_{VV} décroît considérablement [6].

Si les hypothèses émises sont justifiées, on peut attendre une rotation d'autant plus fortement négative et une susceptibilité d'autant plus fortement positive que la fréquence ν_0 est proche du domaine visible. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude des tétrakis (dialkylamino) titane $Ti(NR_2)_4$ en envisageant les cas où R est un reste méthyle, éthyle ou *n*-propyle.

Pour ces composés, en effet, les spectres d'absorption dans l'ultraviolet font apparaître que la longueur d'onde de la première transition électronique se situe à $\lambda = 320$ nm et que son coefficient d'extinction molaire est environ $\varepsilon = 8\,000\ cm^{-1}.mole^{-1}.l$, quelle que soit la nature du radical R.

Effet Faraday. — Les rotations magnétiques molaires ρ_M, mesurées à l'état liquide, à la température de 20°C et exprimées en microradians, pour les radiations jaune et verte du spectre de mercure $\lambda_j = 578$ nm et $\lambda_v = 546$ nm, sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau I

Composés	ρ_M		$4\rho_{(NR_2)}$		$\rho_{(TiN_4)}$	
	$\lambda = 578$	$\lambda = 546$	$\lambda = 578$	$\lambda = 546$	$\lambda = 578$	$\lambda = 546$
$Ti(NMe_2)_4$.....	+ 199	+ 158	+ 912	+1030	—713	—872
$Ti(NEt_2)_4$.....	+ 857	+ 917	+1528	+1726	—671	—809
$Ti(NPr_2)_4$.....	+1328	+1450	+2080	+2350	—752	—900

Il faut remarquer que ces produits étant colorés (rouge orangé), l'erreur expérimentale sur ρ_M est assez importante; dans le cas où R = propyle, par exemple, $\rho_M = 1328 \pm 80$ µrd.

Nous avons soustrait de ces valeurs, pour chaque longueur d'onde, la rotation propre aux radicaux dialkylamine NR_2. Cette dernière, à son tour, est calculée à partir des données relatives aux amines secondaires [7] pour $\lambda = 578$ nm en retranchant la contribution due à la liaison N—H. La loi de dispersion rotatoire magnétique des amines étant parfaitement normale nous avons pu calculer la rotation du groupement central $\rho_{(TiN_4)}$ pour les deux longueurs d'onde envisagées.

Il apparaît que ce groupement central est caractérisé par un effet Faraday fortement négatif (— 710 µrd en moyenne pour $\lambda = 578$ nm) et que sa rotation ne subit pas de modification systématique en fonction de la nature du radical R, les écarts entre les résultats obtenus devant être, nous semble-t-il, attribués aux incertitudes expérimentales.

Susceptibilité magnétique. — Les susceptibilités magnétiques molaires χ_M mesurées à l'état liquide, à la température de 20°C et exprimées en u. é. m. C. G. S. sont rassemblées dans le tableau II.

Tableau II

Composés	$\chi_M . 10^6$	$4\chi_{(NR_2)} . 10^6$ [8]	$\chi_{(TiN_4)} . 10^6$
$Ti(NMe_2)_4$..........	— 99	—115,2	+16,2
$Ti(NEt_2)_4$..........	—190	—204,4	+14,4
$Ti(NPr_2)_4$..........	—284	—302,0	+18,0

Par un calcul semblable à celui effectué pour les rotations magnéto-optiques, on fait apparaître la susceptibilité propre au groupement issu du titane $\chi_{(TiN_4)}$.

L'examen du tableau II montre que le groupement central est doué d'une aimantation positive égale en moyenne à $+ 16.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S.

Discussion des résultats. — Nous pouvons donc, cette fois encore, associer pour ce nouveau motif chimique le signe négatif de l'effet Faraday avec le signe positif de la susceptibilité, l'importance de ces deux effets étant en rapport avec la proximité de la première transition ultraviolette conformément aux hypothèses émises antérieurement.

Plus précisément, les valeurs obtenues pour $Ti(NR_2)_4$:

$$\rho_{(TiN_4)} = -710\ \mu\text{rd} \quad \text{et} \quad \chi_{(TiN_4)} = +16.10^{-6}\ \text{u. é. m C. G. S.}$$

sont plus importantes que celles mesurées antérieurement pour $Ti(OR)_4$, par exemple,

$$\rho_{(TiO_4)} = -216\ \mu\text{rd} \quad \text{et} \quad \chi_{(TiO_4)} = +6.10^{-6}\ \text{u. é. m. C. G. S.}$$

en relation avec le fait que, dans ce dernier cas, la bande d'absorption est plus éloignée du domaine visible ($\lambda_{(TiO_4)} = 232$ nm).

Remarquons, par ailleurs, que Bradley et coll. [9], ayant constaté une variation de la fréquence infrarouge de vibration de la liaison titane-azote suivant le poids du radical R du groupement aminé, ont supposé que la liaison Ti—N pourrait présenter, par suite du recouvrement $p_\pi - d_\pi$ azote-métal, une multiplicité dont l'importance serait influencée par l'augmentation du pouvoir inductif lorsqu'on remplace un groupement R par un de ses homologues supérieurs.

Or, nous avons pu noter qu'aux erreurs expérimentales près, les spectres électroniques ne font pas apparaître de déplacement de la première bande d'absorption et que l'effet Faraday, généralement très sensible aux modifications des caractéristiques électroniques des liaisons et particulièrement à leur multiplicité, ne montre pas d'évolution systématique du comportement du groupement TiN_4 suivant la nature de R. Il est donc permis de penser que la multiplicité, si elle existe, varie peu de l'un à l'autre des homologues étudiés.

Partie expérimentale. — Nous avons suivi la méthode de Bradley et coll. [10] pour préparer les tétrakis (dialkylamino) titane $Ti(NR_2)_4$ qui sont des composés monomères [10].

Les solutions utilisées pour les mesures de spectroscopie ultraviolette ont été préparées en boîte à gants et le solvant est de l'hexane pour spectroscopie, desséché sur sodium.

Tableau III

	% C		% H		% N		% Ti	
Composés	exp.	théor.	exp.	théor.	exp.	théor.	exp.	théor.
$Ti(NMe_2)_4$.....	42,65	42,85	10,82	10,70	25,00	25,00	21,60	21,40
$Ti(NEt_2)_4$.....	57,21	57,14	11,84	11,90	16,65	16,66	14,00	14,20
$Ti(NPr_2)_4$.....	64,09	64,28	12,22	12,50	12,54	12,50	10,60	10,70

Les dosages de titane ont été effectués au laboratoire par gravimétrie de TiO_2, les prises d'essais étant faites en boîte à gants. Les dosages des éléments C, H, N ont été réalisés par le service central de microanalyse du C. N. R. S. (tableau III). Les constantes physiques de ces composés ont été rassemblées dans le tableau IV parce qu'elles n'ont fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune publication antérieure.

TABLEAU IV

Composés	É (°C/mm Hg)	d_4^{20}	n_{20}^{D}
Ti $(NMe_2)_4$	$69/_{0,10}$	$0,943_9$	$1,547_0$
Ti $(NEt_2)_4$	$125/_{0,25}$	$0,930_6$	$1,533_0$
Ti $(NPr_2)_4$	$156/_{0,20}$	$0,904_3$	$1,522_0$

Nous ne reproduisons pas, par contre, les données de la spectrographie infrarouge et de la résonance magnétique nucléaire parce qu'elles sont conformes à celles qui existent déjà dans la littérature [9].

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) R. SERBER, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 489.
(2) D. GERVAIS et R. CHOUKROUN, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1078.
(3) D. GERVAIS et R. CHOUKROUN, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1769.
(4) R. CHOUKROUN, C. PASCAL-BLANDY et D. GERVAIS, *J. Chim. Phys.*, 5, 1972, p. 883.
(5) B. BRIAT, J. C. RIVOAL et R. H. PETIT, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 463.
(6) C. PASCAL-BLANDY et D. GERVAIS, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1216.
(7) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
(8) J. P. LAURENT, G. JUGIE et G. CROS, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 740.
(9) D. C. BRADLEY et M. H. GITLITZ, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 980.
(10) D. C. BRADLEY et I. M. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 3857.

Laboratoire
de Chimie de Coordination
associé au C. N. R. S.,
Université Paul Sabatier,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex,*
Haute-Garonne.

CHIMIE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude par résonance magnétique protonique (RMP) de quelques clathrates d'hydroquinone monocristallins.* Note (*) de MM. **Jean Gallier** et **Philippe Grégoire**, présentée par M. René Lucas.

L'examen des spectres de résonance magnétique protonique de divers clathrates d'hydroquinone présentant des raies fines (largeur $\sim 2.10^{-2}$ Gs) permet d'attribuer ces raies à des gouttelettes submicroscopiques incluses lors de la cristallisation. La thermogravimétrie étaye cette hypothèse. Les spectres des clathrates « purs » sont des spectres larges ($\sim$ 8 Gs) dont on a calculé les seconds moments pour diverses hypothèses de réorientation de la molécule encagée. On confronte ces résultats aux observations expérimentales obtenues sur des monocristaux.

1. Introduction. — Les études de structure cristalline aux rayons X [(1), (2)] ont précisé comment des molécules de petite taille étaient emprisonnées dans le réseau d'hydroquinone. Des mesures calorimétriques [(3), (4)] ont évalué l'énergie d'interaction de la molécule encagée avec la cage à environ 10 kcal/mole. L'existence d'une dispersion hertzienne d'origine dipolaire [(5), (6)] a permis d'affirmer que ces molécules ont une grande liberté de réorientation à 290 K. Les études de résonance nucléaire devraient confirmer les résultats diélectriques. Or elles sont peu nombreuses et contradictoires. Ainsi, au voisinage de la température ambiante, avec le clathrate du méthanol, Mc Tague (7) observe deux raies dont il justifie la très faible largeur (72 Hz) par l'annulation de l'interaction magnétique avec les protons de la cage, tandis que Hunt et Meyer (8) obtiennent à 77 K une raie assez large (5 kHz) avec le clathrate au fluorure de méthyle où la molécule de CH_3F est mobile dès 50 K.

Nous avons pour but dans ce travail :

— de préciser l'origine des raies fines;

— de calculer l'interaction magnétique cage-encagé;

— de confronter nos calculs à l'expérience et d'en déduire des hypothèses possibles pour le mouvement de l'encagé.

2. Des gouttelettes de solvant incluses lors de la cristallisation sont la cause des raies fines de RMP. — Les cristaux étudiés étaient obtenus en dissolvant l'hydroquinone dans le liquide dont on voulait emprisonner les molécules et en évaporant l'excès de solvant. Nous avons travaillé avec des cristaux où le taux de remplissage des cages était toujours élevé (> 80 %) et emprisonnant soit du méthanol, de l'acide formique ou de l'acétonitrile.

2.1. *Analyse thermogravimétrique.* — L'allure de la courbe de perte de poids relevée avec un thermoanalyseur « Mettler » montre qu'en général le départ des molécules emprisonnées se fait en deux étapes concernant deux formes d'inclusion différentes. Un premier départ a lieu à une température θ_1, proche de la température d'ébullition (sous pression atmosphérique) du solvant qui a servi à former le clathrate. Il n'inté-

resse que quelques pour-cent des molécules emprisonnées dans le cristal. Le départ des molécules enclathratées a lieu à une température θ_2, voisine de celle relevée par Mc Adie ([9]); enfin l'hydroquinone se sublime progressivement à partir d'une température θ_3 nettement supérieure à θ_2. La figure 1 indique le cas du clathrate au méthanol : $\theta_1 \sim 80°C$; $\theta_2 \sim 125°C$; $\theta_3 \sim 150°C$.

Le comportement du clathrate au cyanure de méthyle est différent. La perte de l'inclusion se produit en une seule fois, entre 80 et 105°C et le début de sublimation du réseau a lieu dès 125°C. L'inclusion non encagée semble donc absente plusieurs jours après formation du cristal.

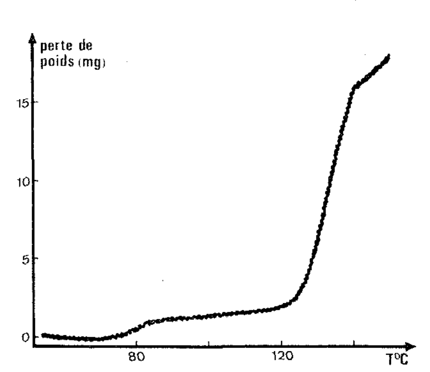


Fig. 1. — Courbe d'analyse thermogravimétrique du clathrate au méthanol.

Quant à la plus faible stabilité du réseau, elle est due à la déformation de la cage par suite de la grosse taille de la molécule CH_3CN.

La pulvérisation au mortier provoque la disparition des molécules décelées en θ_1. Nous avons attribué ces résultats à l'existence de gouttelettes de solvant emprisonnées lors de la cristallisation, ce qui est en accord avec les observations de RMP suivantes :

2.2. *Spectres RMP haute résolution.* — L'étude expérimentale fait apparaître comme points essentiels :

— Le spectre de la figure 2 du clathrate de méthanol montre l'existence de deux raies comme pour le méthanol pur. Les raies sont simplement plus larges et peuvent avoir une structure, fonction de la forme de l'échantillon, par suite du diamagnétisme macroscopique du composé.

L'identité des spectres aux spectromètres 60 et 100 MHz confirme que la structure du spectre a pour origine principale le déplacement chimique.

— La variation en fonction de la température de l'écart inter-raies du clathrate au CH_3OH est voisine de celle du liquide.

— Le spectre des clathrates au CH_3OH et HCOOH disparaît après pulvérisation des cristaux; celui du clathrate au CH_3CN est difficilement observable et seulement sur des échantillons très récents (quelques jours).

— La largeur et le second moment observés de ce spectre ($\sim$ 0,02 Gs $\sim 10^{-2}$ Gs^2) sont très inférieurs aux valeurs calculées ($\sim$ 1

à 2 Gs $\sim$ 1 Gs^2) pour l'interaction magnétique des molécules emprisonnées avec les protons de la cage dans toutes les hypothèses de réorientation moléculaire.

3. SPECTRES DES CLATHRATES : DYNAMIQUE DE LA MOLÉCULE ENCAGÉE. — Nous avons relevé ces spectres sur des échantillons monocristallins taillés perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$ et calculé les seconds moments expérimentaux. Nous avons calculé d'autre part les seconds moments en tenant compte des trois contributions — le réseau figé des molécules d'hydroquinone, l'interaction cage-encagé, les molécules encagées — pour les diverses hypothèses de mouvement de ces dernières molécules, hypothèses avancées lors d'études antérieures, diélectriques [(5), (6)],

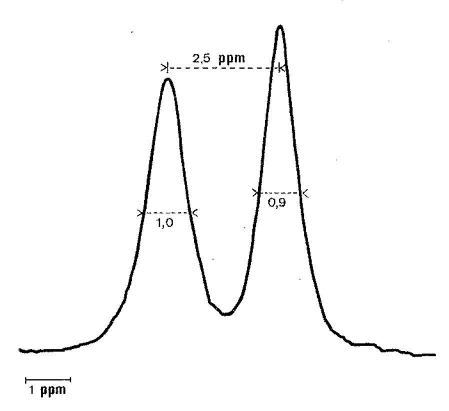


Fig. 2. — Spectre haute résolution d'un échantillon cristallin de clathrate au méthanol.

infrarouges (10) ou rayons X [(2), (11)] et rappelées sur les figures 3 *a* et *b*. On en déduit par comparaison la dynamique de la molécule encagée.

Clathrate au méthanol. — L'hypothèse qui rend le mieux compte de l'expérience est la rotation de la molécule autour de deux axes, l'un parallèle à l'axe $\vec{c}$ de la cage, l'autre quelconque dans le plan perpendiculaire. Elle est en accord avec les études diélectriques et compatible avec les mesures cristallographiques.

Clathrate au cyanure de méthyle. — On enregistre une bonne concordance entre la courbe expérimentale et celle obtenue dans l'hypothèse de la réorientation du seul groupe CH_3; mais la rotation autour d'un axe perpendiculaire à $\vec{c}$, responsable de la forte anisotropie diélectrique, bien qu'en désaccord avec les données cristallographiques, ne peut être exclue car sa fréquence est trop faible (2,5 kHz à 292 K) pour réduire le second moment.

Clathrate à l'acide formique. — Les résultats sont ici moins probants, la courbe expérimentale se situant entre les courbes calculées dans les deux hypothèses retenues. Cependant des facteurs négligés dans le calcul — mouvement de « tremblement » de la molécule asymétrique dans sa

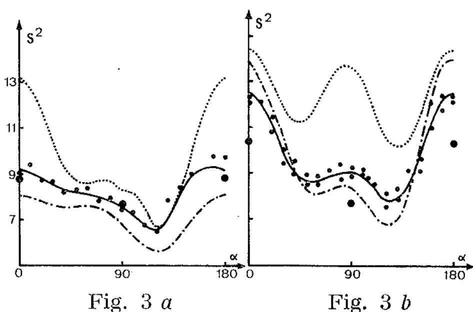


Fig. 3 *a* Fig. 3 *b*

(*a*) Clathrate au méthanol;

.... rotation autour de l'axe $\vec{c}$;

—·—·— rotation isotrope;

● rotation autour de l'axe *c* et autour d'un axe quelconque perpendiculaire à $\vec{c}$;

———— second moment expérimental

(*b*) Clathrate au cyanure de méthyle :

.... molécule figée allongée selon l'axe $\vec{c}$;

—·—·— molécule allongée selon l'axe $\vec{c}$ avec réorientation du groupe CH_3;

● réorientation du groupe CH_3 et rotation de la molécule autour d'un axe quelconque perpendiculaire à $\vec{c}$;

———— second moment expérimental.

L'orientation du champ magnétique H_0 par rapport aux axes du cristal est repérée par l'angle α. La position $\alpha = 0$ correspond au champ parallèle à l'axe $\vec{c}$.

cage, rotation autour d'un axe différent de $\vec{c}$ — amélioreraient la concordance avec l'hypothèse d'une molécule en rotation en augmentant l'interaction cage-encagé au second moment pour le premier facteur et en réduisant la contribution de l'orientation parallèle à $\vec{c}$ au profit de l'orientation perpendiculaire pour le second.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) H. M. Powel, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 61.
(2) D. E. Palin et H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 208; 1948, p. 571 et 815.
(3) D. F. Evans et R. E. Richards, *Proc. Roy. Soc.*, série A, 223, 1954, p. 238.
(4) W. C. Child, *Quart. Rev.*, 18, 1964, p. 321.
(5) J. S. Dryden, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1953, p. 1333.
(6) M. Davies et K. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, 64, n° 2, 1968, p. 529.
(7) J. P. Mc Tague, *J. Chem. Phys.*, 50, n° 1, 1969, p. 47.
(8) E. Hunt et H. Meyer, *J. Chem. Phys.*, 41, n° 2, 1964, p. 353.
(9) H. G. Mc Adie, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 2137 et 44, 1966, p. 1373.
(10) M. Davies et W. C. Child, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1195.
(11) H. M. Powell, *Structure Reports*, 11, 1947-1948, p. 644.

Département de physique cristalline
et de Chimie structurale,
E. R. A. au C. N. R. S. n° 15,
Université de Rennes,
avenue du Général Leclerc,
35031 *Rennes-Beaulieu,*
Ille-et-Vilaine.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Oxydation et pyrolyse compétitives de l'éthane, en présence de faibles concentrations d'oxygène.* Note (*) de MM. **Gérard Scacchi**, **René Martin** et **Michel Niclause**, présentée par M. Paul Laffitte.

On étudie la pyrolyse de l'éthane additionné d'un peu d'oxygène, vers 500-550°C et *à faible avancement*. L'*éthylène* est le produit organique principal d'*oxydation* primaire de l'éthane. Selon les conditions expérimentales (en particulier les conditions de *parois* du réacteur), l'oxygène *accélère* ou, au contraire, *inhibe* la *décomposition* de l'éthane. Les parois inhibent la consommation de l'oxygène. Une interprétation de ces faits expérimentaux est proposée.

Nous avons étudié, par chromatographie gazeuse, l'influence de petites quantités d'oxygène (0,5 à quelques centièmes) sur la pyrolyse de l'éthane, à une pression initiale d'hydrocarbure de 50 mm de mercure, entre 500 et 550°C, dans des réacteurs statiques en « pyrex ». La réaction a été examinée *à faible avancement*, pour tenter d'atteindre ses caractéristiques chimiques et cinétiques primaires.

Résultats expérimentaux.

1. La *décomposition* primaire de l'éthane *pur* peut être représentée essentiellement par la stœchiométrie :

(A) $$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2.$$

En pyrolysant de l'éthane en présence d'*un peu d'oxygène*, il se forme primairement plus d'éthylène que d'hydrogène; ceci est dû au fait qu'il apparaît alors essentiellement la stœchiométrie d'*oxydation* [1] :

(B) $$C_2H_6 + O_2 \text{ (ou } 1/2\, O_2) = C_2H_4 + H_2O_2 \text{ (ou } H_2O).$$

2. Selon les conditions expérimentales (en particulier les conditions de *parois* du réacteur), l'oxygène *accélère* ou, au contraire, *inhibe* la réaction (A) de pyrolyse de l'éthane. En présence d'oxygène, l'augmentation de l'étendue des parois du réacteur ou le dépôt de PbO sur ces parois entraîne une forte diminution de la vitesse de décomposition thermique de l'éthane [2].

Ainsi, dans un réacteur en « pyrex » non traité (de rapport $s/v \simeq 10{,}5\ cm^{-1}$), 0,5 % d'oxygène *accélère* considérablement la formation d'hydrogène [produit spécifique de la réaction (A)]. Au contraire, dans un réacteur en « pyrex » de même rapport s/v, mais traité à PbO, 0,5 % d'oxygène *inhibe* fortement la production d'hydrogène ; en ajoutant suffisamment d'oxygène, on parvient même à inhiber la pyrolyse de l'éthane de façon pratiquement complète, ce qui prouve que, dans cette décomposition, toute part *moléculaire* éventuelle est *négligeable* devant la réaction radicalaire en chaînes.

L'effet de l'oxygène diminue, puis cesse très vite quand il est *accélérateur*, tandis qu'il persiste longtemps quand il est *inhibiteur*. Corrélativement, l'oxygène est consommé *rapidement* dans le premier cas ; il n'est, au contraire, consommé que *lentement* dans le second cas.

Ces phénomènes sont analogues à ceux observés au laboratoire avec d'autres alcanes [(3), (4), (5)].

Rappelons que, dans la pyrolyse de l'éthane pur, il se forme primairement des *traces* de *méthane* et de *butane* *n*-[(6), (7), (8)]. Quand la réaction (A) de décomposition de l'éthane est accélérée par l'oxygène, on observe une accélération plus forte encore de la production de méthane et de butane *n*-. Au contraire, lorsque la décomposition de l'éthane est inhibée par l'oxygène, la formation de butane *n*- l'est également, tandis que la vitesse d'apparition du méthane reste sensiblement la même qu'en l'absence d'oxygène, dans les mêmes conditions.

INTERPRÉTATION. — A faible avancement, la pyrolyse de l'éthane *pur* peut être représentée par le mécanisme radicalaire en chaînes suivant [(6), (7), (8)] :

Amorçage :
$$C_2H_6 \longrightarrow 2\ CH_3. \qquad (1)$$
$$CH_3. + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5. \qquad (x)$$

Propagation
$$C_2H_5. \longrightarrow C_2H_4 + H. \qquad (2)$$
$$H. + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + C_2H_5. \qquad (3)$$

Terminaison :
$$2\ C_2H_5. \longrightarrow n\text{-}C_4H_{10} \qquad (\mu\mu)_a$$
$$2\ C_2H_5. \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6 \qquad (\mu\mu)_b$$
$$H. \xrightarrow{\text{paroi}} 1/2\ H_2 \qquad (t_p)$$

Lorsqu'on pyrolyse l'éthane *en présence d'oxygène*, de *nouveaux* processus apparaissent.

1. Les porteurs de chaînes de la réaction de décomposition (les radicaux libres $C_2H_5.$ en particulier) peuvent aussi s'oxyder en donnant naissance à de nouveaux radicaux libres, oxygénés (en particulier $HO_2.$), qui *propagent* alors une réaction en chaînes d'*oxydation* de l'éthane (en $C_2H_4 + H_2O_2$) :

$$C_2H_5. + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2. \qquad (4)$$
$$HO_2. + C_2H_6 \rightarrow H_2O_2 + C_2H_5. \qquad (5)$$

Cette réaction est *en compétition* avec la décomposition en chaînes de l'alcane.

2. L'oxygène donne aussi naissance au nouveau processus d'*amorçage* (9) :

$$C_2H_6 + O_2 \rightarrow C_2H_5. + HO_2. \qquad (1')$$

plus facile que le processus (1). Alors, l'oxygène exerce déjà une influence *accélératrice* sur la décomposition de l'éthane.

De plus, dès qu'il s'est formé, par oxydation, un peu d'*eau oxygénée*, le processus de *ramification dégénérée* :

$$H_2O_2 \rightarrow 2\,.OH \quad (1'')$$

augmente aussi la vitesse d'apparition de radicaux libres dans le milieu. H_2O_2 est alors un *auto-accélérateur* de la réaction; s'il n'intervient pas à l'instant initial, cet effet accélérateur peut apparaître très tôt.

Les radicaux libres .OH conduisent à la formation d'eau (à la place d'eau oxygénée) :

$$.OH + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5. \quad (y)$$

3. Comme il donne naissance à de nouveaux radicaux libres (oxygénés), l'oxygène tend aussi à faire apparaître de nouveaux processus de *terminaison* des chaînes; ces processus sont, en partie au moins, *hétérogènes*, car de nombreux travaux ont montré que, contrairement aux radicaux alcoyle, des radicaux oxygénés ($HO_2.$ en particulier) sont facilement détruits sur des surfaces solides, surtout si elles sont recouvertes d'un dépôt de PbO [4]. Dans ces conditions, l'oxygène exerce aussi, sur la décomposition de l'éthane, une influence *inhibitrice*, d'autant plus importante que les parois du réacteur sont plus étendues ou qu'elles sont recouvertes d'un dépôt de PbO.

On est donc conduit à attribuer à l'oxygène deux effets cinétiques *opposés*, dont le résultat *global* (accélération ou inhibition) dépend des conditions expérimentales.

Le schéma ainsi avancé apparaît comme un exemple du mécanisme symbolique, qui a été proposé au laboratoire pour représenter la pyrolyse d'un alcane en présence d'un peu d'oxygène [5].

Ce schéma permet effectivement de rendre compte, qualitativement tout au moins, de l'influence de faibles concentrations d'oxygène et des parois sur les cinétiques de formation de l'*hydrogène* et de l'*éthylène* et de l'effet inhibiteur des parois sur la consommation de l'*oxygène* [7].

La cinétique de formation des *traces* de *butane n-* peut s'interpréter en supposant que celles-ci proviennent essentiellement du processus $(\mu\mu)_a$.

Le processus (x) donne naissance à des *traces* de *méthane*. Mais, pour expliquer la cinétique de formation de cet hydrocarbure, on est conduit à supposer qu'en présence d'oxygène, les radicaux libres $CH_3.$ proviennent non seulement du processus (1), mais aussi de processus *mineurs* d'oxydation, qui sont inhibés par les parois du réacteur.

Le présent travail fera prochainement l'objet d'un Mémoire détaillé.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

[1] Il a déjà été signalé qu'au-delà de 400°C environ, l'*oxydation* de l'éthane donne de l'*éthylène* et de faibles quantités seulement de produits organiques oxygénés; *cf.* par exemple : J. H. Knox et C. J. Wells, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 2786 et 2801; R. J. Sampson, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5095.

[2] La vitesse de pyrolyse de l'éthane *pur* dépend beaucoup moins de l'étendue et de la nature des parois du réacteur [[6], [7], [8]].

([3]) R. MARTIN, M. NICLAUSE et M. DZIERZYNSKI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1786; *J. Chim. phys.*, 61, 1964, p. 286, 790 et 802.

([4]) M. NICLAUSE, R. MARTIN, A. COMBES et M. DZIERZYNSKI, *Canad. J. Chem.*, 43, 1965, p. 1120.

([5]) M. NICLAUSE, R. MARTIN, A. COMBES, J. FUSY et M. DZIERZYNSKI, Communication n° 244 (Section n° 20) au 36e *Congrès international de Chimie industrielle*, Bruxelles (Belgique), 10-21 septembre 1966; *Ind. Chim. Belge*, 32, n° spécial, II, 1967, p. 674.

([6]) J. H. PURNELL et C. P. QUINN, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 270, 1962, p. 267; C. P. QUINN, *Ibid.*, A 275, 1963, p. 190; M. C. LIN et M. H. BACK, *Canad. J. Chem.*, 44, 1966, p. 505, 2357 et 2369; A. B. TRENWITH, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 1538 et 63, 1967, p. 2452.

([7]) G. SCACCHI, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Nancy, 1969.

([8]) G. SCACCHI, R. MARTIN et M. NICLAUSE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 731.

([9]) C. F. CULLIS et C. N. HINSHELWOOD, *Disc. Faraday Soc.*, 2, 1947, p. 117.

([10]) B. LEWIS et G. VON ELBE, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Acad. Press, New York, 2e édition, 1961; R. K. SHARMA et J. BARDWELL, *Combustion and Flame*, 9, 1965, p. 106.

I. N. P. et Université I de Nancy,
Département de Chimie physique
et de Pétrolochimie,
E. R. A. n° 136 du C. N. R. S.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de la formolyse acido-catalysée de fluorures de benzoyle.* Note (*) de M. **Claude Beguin**, Mme **Christiane Coulombeau** et M. **Sylvain Hamman**, présentée par M. Henri Normant.

La résonance magnétique nucléaire du fluor a permis de mesurer la vitesse de la formolyse acido-catalysée du fluorure de benzoyle. En milieu anhydre, une relation linéaire intervient entre la constante de vitesse du premier ordre et la concentration en acide. La catalyse acide assiste la rupture de la liaison C—F au point de rendre son influence prépondérante dans l'état de transition de l'étape déterminante.

Introduction. — Nous étudions la sensibilité à la catalyse acide ou électrophile du groupe partant fluor dans les réactions de substitution nucléophile telles que la formolyse des fluorures d'acyle. Avec le fluorure de benzoyle le bilan réactionnel est le suivant :

$$C_6H_5COF + HCOOH \rightarrow C_6H_5COOH + CO + HF.$$

Nous mesurons d'une part la vitesse de disparition du substrat et d'autre part la vitesse d'apparition d'un des produits : le monoxyde de carbone. Des vitesses de grandeur convenable sont obtenues au voisinage de la température ordinaire par addition à l'acide formique d'acides moyennement forts ou forts : l'acide méthanesulfonique (milieu I), l'acide trifluorométhanesulfonique (II) et l'acide perchlorique (III). Nous abordons l'étude des fluorures de benzoyle substitués en position para.

Étude cinétique de la disparition du substrat. — L'étude de la vitesse de disparition de fluorures de benzoyle substitués ou non est faite en suivant la diminution de la surface du pic fluor en fonction du temps sur le spectre de RMN.

En milieu anhydre ou faiblement aqueux (I et II), nous avons appliqué un traitement cinétique du premier ordre. En milieu aqueux (III), on observe un temps d'induction mais afin de comparer l'effet de l'addition de cet acide à celui des acides anhydres, nous avons appliqué le traitement du premier ordre au-delà de 25 % de réaction; nous envisagerons ensuite un traitement cinétique plus approprié. Lorsqu'on porte les constantes k calculées par une méthode des moindres carrés en fonction de la concentration en acide, on obtient des droites de la forme $k = k_0 + k_H [c]$ où c est la concentration en acide, k_0 l'ordonnée à l'origine représentant la constante de la formolyse non catalysée et k_H la pente de la droite représentant la constante de la réaction catalysée. (*fig.* 1).

On observe que k_H diminue lorsqu'on passe de II à III puis à I, ce qui se comprend qualitativement, l'acide méthanesulfonique étant réputé

faible dans l'acide formique alors que les acides trifluorométhanesulfonique et perchlorique y sont considérés comme forts ([1]); la différence entre ces deux derniers vient de la présence d'eau dans l'acide perchlorique.

On observe que les constantes k_0 (*fig.* 1) mesurées dans les milieux I et III sont supérieures d'une puissance de 10 à celles de Bown, bien que k_{Me}/k_H soit voisin dans les deux cas [([2]), ([3])].

Cependant dans II, k_0 peut être considéré comme négligeable, puisqu'inférieur à 10^{-5} s^{-1}.

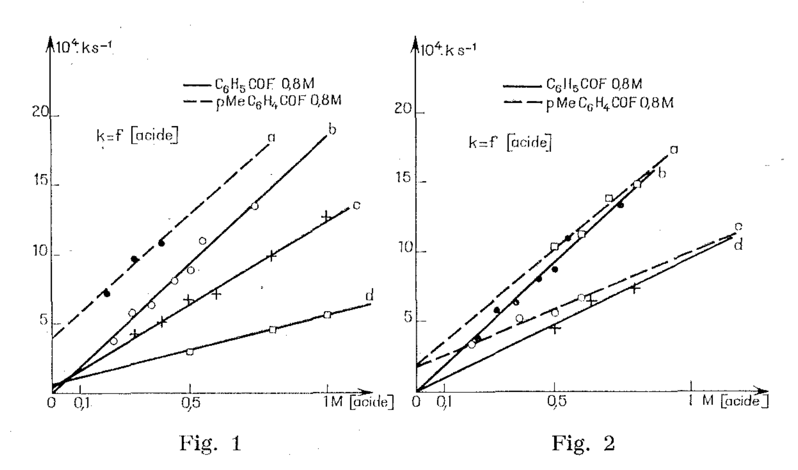


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1

(*a*) $k = 4.10^{-4} + 16,4.10^{-4}$ [CH_3SO_3H], $t = 30°C$;
(*b*) $k = 18,5.10^{-4}$ [CF_3SO_3H], $t = 28,3°C$;
(*c*) $k = 0,4.10^{-4} + 11,9.10^{-4}$ [$HClO_4$], $t = 33°C$;
(*d*) $k = 0,6.10^{-4} + 4,9.10^{-4}$ [CH_3SO_3H], $t = 33°C$.

Fig. 2

(*a*) $k = 1,9.10^{-4} + 16,4.10^{-4}$ [CH_3SO_3H], $t = 28,9°C$, RMN ^{19}F;
(*b*) $k = 18,5.10^{-4}$ [CF_3SO_3H], $t = 28,3°C$, RMN ^{19}F;
(*c*) $k = 2.10^{-4} + 7,4.10^{-4}$ [CH_3SO_3H], $t = 25°C$, CO;
(*d*) $k = 8,6.10^{-4}$ [CF_3SO_3H], $t = 28,3°C$, CO.

En milieu faiblement aqueux, k diminue quand de l'eau est ajoutée : ainsi quand on ajoute 0,3 M d'eau à la solution contenant 1 M d'acide méthanesulfonique, k passe de $5,5.10^{-4}$ à $2,7.10^{-4}$ s^{-1}.

En milieu aqueux, c'est-à-dire avec $HClO_4$, qui contient 30 % d'eau, $[H_2O]/[HClO_4] = 2,39$, comme catalyseur, nous avons calculé k_2 suivant un traitement autocatalytique ([4]). Pour des concentrations en acide perchlorique comprises entre 0,2 et 1 M, nous avons obtenu : $k_2 = 6,5.10^{-4}$ ($\pm$ $0,2.10^{-4}$) $s^{-1}.M^{-1}$. Une autocatalyse est donc observée, liée sans doute à l'ionisation de l'acide fluorhydrique dans le mélange acide formique-eau.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux fait apparaître :

— une importante catalyse acide et une contribution non catalysée faible mais cependant supérieure à la constante mesurée par Bown (3);

— une relation linéaire entre k et la concentration en acide;

— des constantes de vitesse k_0 et k_H supérieures pour le fluorure de paraméthylbenzoyle que pour le fluorure de benzoyle dans les mêmes conditions expérimentales;

— une diminution sensible de la vitesse de réaction lorsqu'on ajoute de faibles quantités d'eau;

— une réaction de type autocatalytique en présence de concentrations importantes d'eau.

Ces faits permettent de donner deux informations sur la nature des espèces chimiques intervenant dans l'étape élémentaire et la nature de l'état de transition :

— l'espèce chimique qui catalyse la réaction est l'acide formique protonée $HCOOH_2^+$, à l'exclusion de H_3O^+, qui pourra soit former des liaisons hydrogène avec le fluorure de benzoyle, soit conduire à l'acide conjugué du fluorure. Dans les deux cas la rupture de la liaison C—F est facilitée. Les informations nous manquent pour préciser le mécanisme de catalyse (autocatalyse et rôle de HF). Des mesures d'acidité dans l'acide formique sont envisagées;

— le fluorure de paraméthylbenzoyle se solvolysant plus vite que le fluorure de benzoyle, c'est que l'introduction d'un groupe méthyle donneur favorise l'état de transition. La formolyse des chlorures de benzoyle est favorisée aussi par les substituants donneurs : $k_H/k_{NO_2} \gg 1$ (k_H grand non mesurable et $k_{NO_2} = 2.10^{-5}\ s^{-1}$) (3). Ceci revient à dire qu'à la fois pour les chlorures (où la catalyse acide n'existe pas) [(5), (6)] d'une part, et les fluorures en milieu acide d'autre part, la rupture de la liaison carbone-halogène est plus importante que la formation de la liaison (7).

k_{Me}/k_H dans acétone-eau 50 : 50 est de 3,0 pour le chlorure et de 0,3, pour le fluorure. Donc dans l'hydrolyse et l'alcoolyse, la formation de liaison est plus importante que la rupture de la liaison dans le cas du fluorure [(3), (6), (7)].

En conclusion, nous pensons donc que la formolyse du fluorure de benzoyle passe par un état de transition où le carbone central porte une densité de charge positive, le fluor étant soit engagé par liaison hydrogène avec le solvant, soit lié à un proton. Il s'agit donc d'un état de transition où la rupture de la liaison C—F est assistée par catalyse acide ou plus généralement électrophile au point d'être plus avancée que la formation de la liaison. Nous nous proposons d'examiner la généralité de cette affirmation par l'étude d'autres fluorures de benzoyle substitués.

Étude cinétique de l'apparition d'un des produits de réaction. — Nous mesurons le dégagement de monoxyde de carbone à pression constante en fonction du temps.

En milieu anhydre le rendement en monoxyde de carbone est voisin de 100 %. Les courbes obtenues ne sont du premier ordre qu'après un degré d'avancement de 30 % environ, auparavant on note un temps d'induction qui n'est pas observé en RMN. Les constantes de vitesse calculées dans le domaine du premier ordre sont plus faibles que celles mesurées par la disparition du substrat.

Les courbes $k = f$ [acide] se mettent aussi sous la forme $k = k_0 + k_H [c]$ (*fig.* 2).

Les valeurs de k_H sont plus faibles que celles mesurées par RMN alors que les valeurs de k_0 sont du même ordre de grandeur.

En milieu aqueux : le rendement en monoxyde de carbone et la vitesse de réaction diminuent considérablement quand la quantité d'eau augmente.

La différence entre la vitesse de disparition des fluorures de benzoyle et la vitesse d'apparition du monoxyde de carbone ainsi que le rôle de l'eau, peuvent être reliés à l'intervention de l'anhydride mixte formique-benzoïque ([8]) dont on se propose d'étudier la formolyse. Nous ne l'avons pas observé en RMN par son pic aldéhydique, mais un échange entre les pics aldéhydiques de cet anhydride et de l'acide formique étant très vraisemblable, la non-observation de ce signal n'est pas une preuve de sa non existence comme intermédiaire. La vitesse d'apparition du monoxyde de carbone pourrait alors mesurer la vitesse de formolyse de l'anhydride et son attaque par l'eau expliquerait la diminution du volume de monoxyde de carbone.

Conclusion. — Ces premiers résultats montrent l'importance de la catalyse acide jusque-là ignorée dans le cas de la formolyse. Nous nous proposons d'une part, de rendre compte quantitativement du rôle du catalyseur $HCOOH_2^+$, particulièrement vis-à-vis des centres basiques O et F du substrat, et d'autre part, d'analyser cinétiquement les formolyses des fluorures de benzoyle substitués pour examiner le rôle de la structure dans le mécanisme.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

([1]) G. Charlot et B. Trémillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 68.
([2]) D. E. Bown, *Ph. D. Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, 1953.
([3]) C. G. Swain, R. B. Mosely et D. E. Bown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3731.
([4]) I. F. P., *Cinétique chimique appliquée*, Technip Editeurs, Paris, 1958, p. 82.
([5]) D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 555.
([6]) C. G. Swain et C. B. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 246.
([7]) R. E. Parker, *Advances in Fluorine Chemistry*, 1963, p. 63.
([8]) G. F. Fanta, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 981.

C.E.R.M.O.,
Université Scientifique et Médicale,
B. P. n° 53,
38041 *Grenoble-Cedex*,
Isère.

ÉLECTROCHIMIE. — *Réactions électrochimiques dans le métavanadate de sodium* $NaVO_3$ *fondu : oxydoréduction de divers métaux.* Note (*) de MM. **Jacques Richard** et **Jacques Dubois**, présentée par M. Georges Champetier.

Les résultats reportés concernent le comportement électrochimique dans le métavanadate de sodium $NaVO_3$ fondu à 680°C des métaux suivants : vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène, tungstène, palladium, fer, nickel, cobalt, argent, cuivre, titane, zirconium, carbone, silicium et manganèse.

1. Considérations générales. — Le tracé des courbes de polarisation de divers métaux (le plus souvent susceptibles d'entrer dans la composition d'aciers) dans le métavanadate de sodium fondu à 680°C a été effectué dans les conditions expérimentales décrites précédemment ([1]). Ces expériences ont été réalisées sur des électrodes fixes de 1 mm de diamètre,

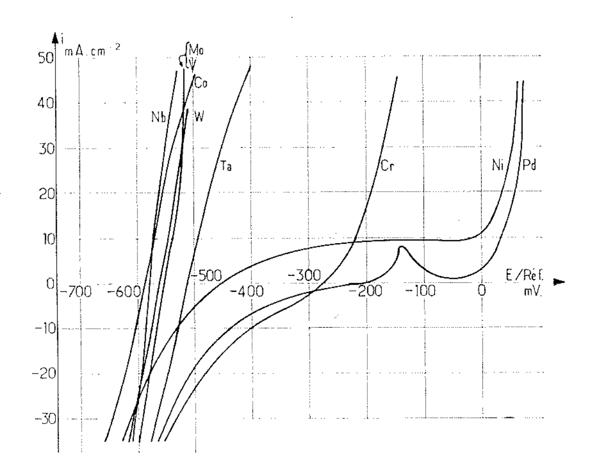


Fig. 1. — Oxydoréduction de métaux dans le métavanadate de sodium $NaVO_3$ fondu à 680°C : niobium, molybdène, vanadium, cobalt, tungstène, tantale, chrome, nickel et palladium.

de surface immergée 25 mm^2, sous atmosphère d'air et dans diverses conditions d'acidité : milieu basique fort ($p\,O^{2-} = 0$), milieu neutre et milieu acide fort ($p\,O^{2-} = 1{,}9$).

Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 1 et 2. L'examen des courbes montre que les valeurs des potentiels à courant nul $E_{(i=0)}$ relevées se décalent vers des valeurs plus négatives quand le $p\,O^{2-}$ diminue. D'une part ces potentiels à courant nul sont toujours inférieurs à ceux correspondant à la réduction du solvant quelle que soit l'acidité du milieu. On peut donc en conclure que tous les métaux étudiés sont oxydables électrochimiquement par le solvant dont les propriétés corrosives souvent

mises en évidence [2] se trouvent explicitées. D'autre part, ces courbes ont été utilisées pour la détermination des densités de courant de corrosion par la construction de Tafel, de façon à classer les métaux ayant des potentiels à courant nul égaux ou très voisins.

2. Métaux inattaquables. — Les résultats antérieurs concernant le domaine d'électroactivité ont montré que l'or, le platine et le rhodium n'étaient pas attaqués par le solvant.

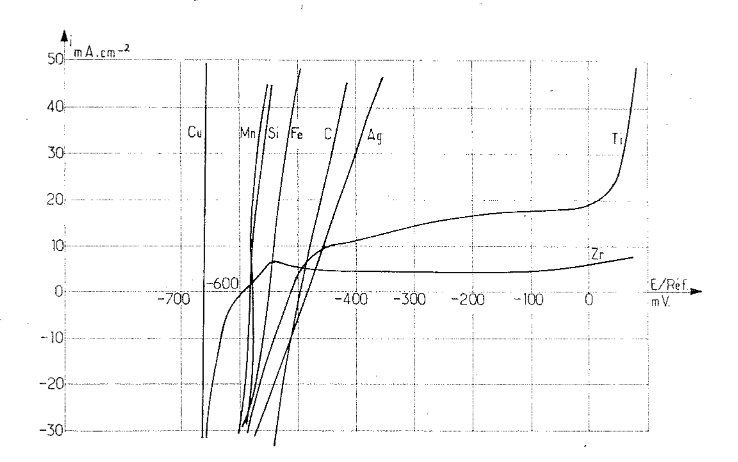


Fig. 2. — Oxydoréduction de métaux dans le métavanadate de sodium $NaVO_3$ fondu à 680°C : cuivre, manganèse, silicium, fer, carbone, argent, titane et zirconium.

3. Métaux réfractaires : vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène, tungstène. — On constate un comportement voisin de vanadium, niobium, tantale, molybdène et tungstène alors que le chrome est beaucoup moins corrodable, les valeurs de $E_{(i=0)}$ étant décalées de 250 à 300 mV vers les potentiels positifs et les courants de corrosion de 4 à 10 fois plus faibles.

4. Métaux de transition : palladium, fer, nickel, cobalt. — Le cobalt et le fer ont un comportement voisin de celui des métaux réfractaires. Le nickel est plus oxydable que le chrome, la valeur de $E_{(i=0)}$ étant plus faible d'environ 200 mV, mais les courants de corrosion sont comparables. Le palladium a un comportement voisin des métaux nobles et subit une passivation quelle que soit l'acidité du milieu.

5. Autres métaux. — 5.1. *Argent et cuivre.* — Le cuivre est facilement oxydé par $NaVO_3$ fondu, les potentiels relevés étant les plus réducteurs.

L'argent a un comportement intermédiaire entre métaux réfractaires et le chrome.

5.2. *Titane et zirconium.* — Le titane a des propriétés voisines de celles du nickel mais les courants de corrosion sont 2 à 3 fois plus élevés.

Le zirconium qui commence à s'oxyder à un potentiel relativement bas est siège d'une passivation due vraisemblablement au dépôt d'un film isolant de zircone sur l'électrode.

5.3. *Carbone, silicium et manganèse.* — Le carbone est moins oxydable que le silicium, l'écart de potentiel à courant nul s'accentuant des milieux acides vers les milieux basiques. Le manganèse et le silicium ont un comportement voisin de celui des métaux réfractaires.

(*) Séance du 30 octobre 1972.

(1) J. Richard et J. Dubois, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1227.

(2) R. Barde et M. Jacquin, *Direction des Études et Recherches E. D. F.*, 1971, série A, p. 41.

E. D. F.,
Direction des Études et Recherches,
6, *quai Watier,*
78400 *Châtou, Yvelines.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Interprétation de l'effet d'anode et de l'effet de cathode dans les solutions aqueuses de quelques électrolytes.* Note (*) de Mme **Jocelyne Garbarz-Olivier** et M. **Christian Guilpin**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que l'apparition des effets d'électrode (e. e.) [1] dans les solutions aqueuses d'électrolyte résulte de l'échauffement de la solution par effet Joule au voisinage de l'électrode, jusqu'à ce que se forme une gaine de vapeur isolant l'électrode du bain. On justifie théoriquement cette hypothèse et on décrit le dispositif expérimental utilisé.

Les e. e. dans les solutions aqueuses d'électrolyte se caractérisent par une chute brusque du courant traversant la cellule d'électrolyse [2] lorsque la tension continue appliquée aux bornes, soit U, dépasse une valeur critique U_c [3]. Kellogg a montré expérimentalement que la température de l'électrode atteint et dépasse 100°C au moment où l'effet d'électrode a lieu [2]. Nous montrons ici que U étant maintenu constant, avec $U > U_c$, le temps nécessaire pour provoquer l'e. e., t_m, que nous mesurons, est voisin d'un temps calculé t_c qui est le temps nécessaire pour amener la solution au voisinage immédiat de l'électrode concernée, de la température initiale uniforme T_i (°C) où se trouvent solution et électrode, à la température d'ébullition du liquide, soit environ 100°C.

1. Dispositif expérimental. — La cellule d'électrolyse a déjà été décrite [[4], [5]]. Comme les effets apparaissent toujours rapidement dès lors que $U > U_c$ (de quelques millisecondes à quelques dixièmes de secondes), nous avons utilisé une méthode d'enregistrement du courant : les bornes d'une résistance de 0,01 Ω, montée en série dans le circuit d'électrolyse, sont reliées à l'amplificateur différentiel d'un oscilloscope à mémoire « Tektronix » 5103 N-D 13.

La fermeture du circuit électrique est commandée par un basculeur à mercure et on constate expérimentalement que ni le basculeur ni l'alimentation utilisée n'introduisent de parasites à l'enregistrement. Le circuit étant ouvert, on bascule l'interrupteur, ce qui applique la tension U aux bornes de la cellule, et déclenche l'enregistrement du courant en fonction du temps sur l'écran de l'oscilloscope.

2. Résultats obtenus. — Les courbes courant-temps ainsi enregistrées sont de deux types suivant que la réaction se produisant à l'électrode s'accompagne d'un dégagement gazeux ou non. Dans le premier cas, le courant décroît dès l'instant initial, tandis que dans le second cas,

le courant reste sensiblement constant avant d'atteindre une valeur nulle (*fig.* 1) ou proche de zéro (*fig.* 2). C'est ce dernier cas que nous étudions maintenant.

A titre d'exemples, nous donnons deux courbes courant-temps correspondant à l'effet de cathode (e. c.) dans $ZnCl_2$ 1 N (*fig.* 1 et première ligne du tableau) et à l'effet d'anode (e. a.) dans $CuSO_4$ 1 N (*fig.* 2 et neuvième ligne du tableau).

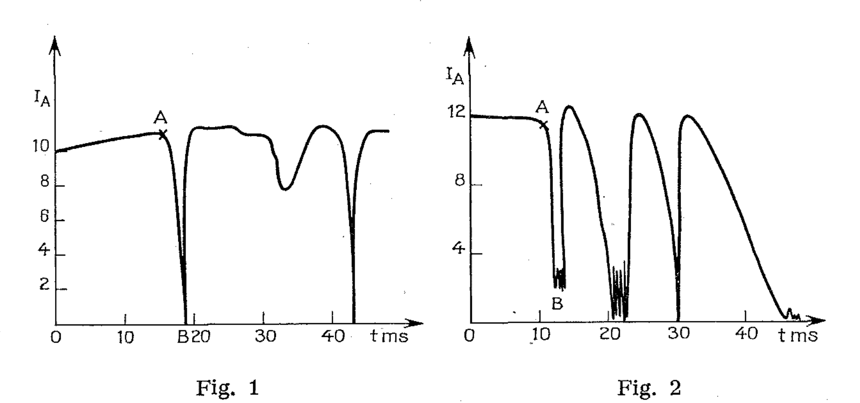


Fig. 1 Fig. 2

Nous présentons les résultats expérimentaux dans le tableau ci-dessous en donnant t_A et t_B, temps écoulés à partir de l'origine pour atteindre les points A et B (*fig.* 1 et 2) respectivement. Les sept premières lignes de ce tableau se rapportent à des expériences d'e. c. et les six dernières à des e. a. On peut considérer qu'en A on est encore en électrolyse normale et que l'e. e. commence entre A et B mais plus certainement en B.

Dans les calculs qui suivent, il nous fallait tenir compte de la variation de la résistivité ρ de chaque solution utilisée avec la température centé-

Solution	Température initiale (°C)	Electrode nature	Electrode *r* (mm)	*h* (cm)	I (A)	Temps (ms) t_A	Temps (ms) t_B	Temps (ms) t_c
$ZnCl_2$ 1 N....	26	Pt	0,25	1,0	10	16	18	10
	53	–	–	–	14	3	4	4
	86	–	–	–	15	1,3	1,7	1
	25	Ag	0,50	0,5	10	10	13	9
	26	Cu	–	0,5	9	11	15	11
	29	Zn	–	0,5	10	8	12	8
$CuSO_4$ 1 N...	36	Cu	0,50	1,0	12	26	33	22
$CuSO_4$ 1 N...	31,5	–	0,5	–	12	30	36	20
	33,5	–	0,40	–	12	12	16	13
	37,5	Cu	0,44	1,0	12	12	18	14
	45	–	0,40	–	14	8	14	10
	72,5	–	0,50	–	17,5	4	5	5

simale T. Nous l'avons mesurée dans chaque cas : la loi empirique $\rho = \rho_0 \exp(-AT)$ où ρ_0 est la résistivité à 0°C et A un facteur constant, représente assez bien la variation de ρ dans le domaine étudié. Pour $ZnCl_2$ 1 N on a $\rho_0 = 0{,}185\ \Omega m$ et $A = 0{,}007\ (\text{deg})^{-1}$, et pour $CuSO_4$, $\rho_0 = 0{,}218\ \Omega m$ et $A = 0{,}0105\ (\text{deg})^{-1}$.

3. Calculs théoriques. — On calcule le temps t_c nécessaire pour que la solution atteigne 100°C au voisinage immédiat de l'électrode en utilisant l'équation de Fourier avec source volumique de chaleur (on néglige la convection). Si on admet qu'au voisinage de l'électrode, le problème est à symétrie cylindrique de révolution, cette équation s'écrit

$$\frac{l}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \rho j^2 = mc\frac{\partial T}{\partial t}, \tag{1}$$

où l est la conductivité thermique du milieu, r la distance à l'axe de l'électrode, T la température centésimale, m la masse volumique, c la chaleur massique, t le temps et j la densité du courant égale à $I/2\pi rh$, I étant l'intensité du courant d'électrolyse et h la hauteur d'électrode immergée.

L'intégration de (1) est effectuée sur calculateur en admettant que la surface de l'électrode est continuellement à la température prise par la solution à la surface de séparation (ce qui revient à négliger la capacité calorifique et la conduction thermique de l'électrode et à remarquer que l'effet Joule est négligeable dans l'électrode elle-même), et que la température de la solution reste égale à T_i pour des distances supérieures à 2 mm. (Nous avons vérifié que t_c ainsi calculé était sensiblement le même qu'on prenne 2 ou 4 mm.) Les résultats sont donnés dans la dernière colonne du tableau ci-dessus.

La concordance entre les valeurs t_c et t_A est bonne pour les expériences où le temps mesuré est assez court; dans les autres cas, les valeurs calculées sont inférieures aux valeurs mesurées. Cet écart s'explique par le fait que nous n'avons pas tenu compte dans notre calcul des pertes de chaleur par l'électrode (grande conductivité thermique des métaux). Nous avons pu effectivement vérifier qu'on pouvait retrouver des valeurs plus proches des valeurs mesurées, à condition d'introduire un gradient de température sur l'électrode de l'ordre de 5.10^{2}°C/mm (analogue à celui qui existe dans la solution).

L'accord entre les valeurs calculées et mesurées (t_c et t_A) montre donc qu'il suffit que la solution atteigne 100°C environ au voisinage immédiat de l'électrode pour que l'ébullition du liquide commence et que l'électrode s'entoure dans un temps de l'ordre de $t_B - t_A$ d'une gaine de vapeur l'isolant complètement du bain.

4. Dans le cas où l'électrode est le siège d'un dégagement gazeux, à résistivités, tensions aux bornes et températures égales, les courbes

courant-temps sont pratiquement identiques en e. c. et en e. a. pour les mêmes volumes de gaz dégagés aux électrodes, et semblent indépendantes de la nature des ions qui se déchargent.

Le recouvrement partiel de l'électrode par les bulles modifie considérablement les lignes de courant, et nous ne pouvons plus déduire simplement à partir du courant mesuré la densité de courant en tout point. Actuellement, des calculs sont en cours afin d'évaluer la densité de courant en fonction du recouvrement et du courant observé. On peut aussi mettre en évidence le rôle des bulles par l'addition d'un agent mouillant à la solution; le temps nécessaire pour obtenir l'effet peut être diminué d'un facteur 4, alors que dans le cas où il n'y a pas de dégagement gazeux, l'adjonction d'un agent mouillant est pratiquement sans effet.

5. Nous pensons que cette interprétation des e. e. dans les solutions aqueuses d'électrolyte pourrait également être valable dans le cas des sels fondus, car les courbes courant-temps ont sensiblement la même allure.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) P. Mergault, C. Brunet-Lefort et J. C. Valognes, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 601.

(2) H. H. Kellogg, *J. Electrochem. Soc.*, 97, 1950, p. 133.

(3) A. Hickling et M. D. Ingram, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 783.

(4) P. Mergault, J. C. Valognes et C. Guilpin, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 26.

(5) P. Mergault, J. C. Valognes, J. Garbarz-Olivier et C. Guilpin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 241.

Laboratoire de Physique des Liquides ioniques,
Tour 15,
11, *quai Saint - Bernard,*
75005 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Etude électrochimique en solution aqueuse des complexes* Pd (II)-Sn (II). Note (*) de M. **Didier Joisson** et Mlle **Marguerite Devaud**, présentée par M. Henri Normant.

Le dosage polarographique des mélanges Pd (II)-Sn (II) a permis de montrer qu'en milieu acide, le complexe $[Pd(SnCl_3)_5]^{3-}$ est en équilibre avec l' « alliage » Pd_3Sn. En milieu basique, le complexe $[Pd(Sn(OH)_3)_5]^{3-}$ est en équilibre avec la phase Pd_3O.

L'étude des complexes palladium (II)-étain (II) a fait l'objet de quelques travaux [(1), (2)]. Trois complexes tétracoordinés ont été isolés [(3), (4)]; dans l'un (3), le palladium serait au nombre d'oxydation 1. Cependant Young (5) pense que le système est plus complexe et instable.

Au regard de ces différents résultats, nous avons entrepris une étude électrochimique détaillée.

Le comportement polarographique des ions Pd (II), Sn (II) et Sn (IV) est bien connu; il est rappelé dans le tableau I.

TABLEAU I

Comportement polarographique de Pd (II), Sn (II) *et* Sn (IV)

Gel : gélatine; AP : alcool polyvinylique; $E_{1/2}$ mesuré par rapport à E. C. S. Toutes les hauteurs de vagues sont proportionnelles aux concentrations.

HCl 1-NaCl 4 0,01 % Gel	NH_3 1-NH_4Cl 1 0,004 % AP	NaOH 1
$PdCl_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd + 4Cl^-$ Vague A, $E_{1/2} = -0,10$ V	$Pd(NH_3)_4^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd + 4NH_3$ $E_{1/2} = -0,77$ V	$Pd(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd + 4OH^-$ $E_{1/2} = -1,38$ V
$Sn(IV) + 2e^- \rightarrow Sn(II)$ Vague B, $E_{1/2} = -0,20$ V	$Sn(OH)_4 \downarrow$	$Sn(OH)_6^{2-}$ irréductible
$Sn(II) + 2e^- \rightarrow Sn$ Vague C, $E_{1/2} = -0,54$ V	$Sn(OH)_2 \downarrow$	$Sn(II) + 2e^- \rightarrow Sn$ $Sn(II) \rightarrow Sn(IV) + 2e^-$

1. Étude du système Pd (II)-Sn (II) dans le tampon HCl 1-NaCl 4 ($mol.l^{-1}$). — *a. Principe de la mesure.* — L'étain (II) s'oxydant aisément à l'air, toutes les solutions ont été préparées sous atmosphère d'argon. Nous opérons à concentration en étain (II) $|Sn\ II|_i$ constante et concentration en palladium (II) $|Pd\ II|_i$ croissante.

Dès le mélange des réactifs, une coloration jaune apparaît, elle évolue vers le brun et un produit noir précipite. Après 5 jours, les mélanges sont filtrés sous argon et les filtrats polarographiés avant et après oxydation à l'air.

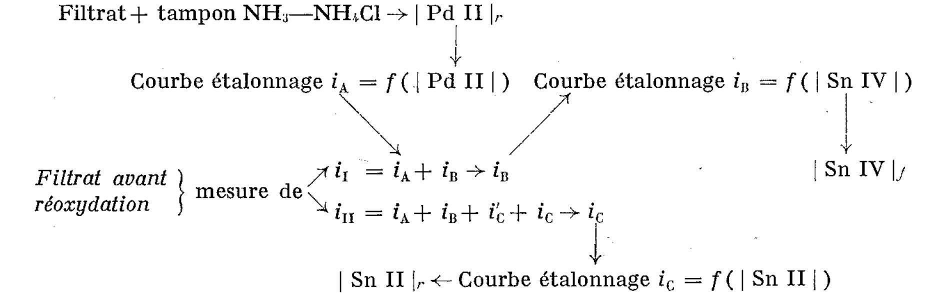
Les polarogrammes des solutions fraîches colorées en jaune correspondent à la superposition de ceux de l'étain (II) et du palladium (II), le ou les complexes formés, sans doute très labiles, sont réduits normalement comme leurs constituants seuls.

Le polarogramme d'une solution évoluée et filtrée, non réoxydée montre qu'il reste en solution du palladium (II) et de l'étain (II) complexés ou non et qu'il s'est formé de l'étain (IV). La réoxydation du filtrat détruit les complexes; il ne reste plus en solution que du palladium (II) et de l'étain (IV).

Les concentrations des diverses espèces en solution sont mesurées par polarographie (tableau II). Le nombre de moles par litre d'étain et de palladium précipités sera désigné par | Sn 0 | et | Pd 0 |.

TABLEAU II

Mesure par polarographie des concentrations ($mol.l^{-1}$) *des espèces en solution*



Filtrat après réoxydation : mesure de $i'_I = i_A + i'_B \to i'_B \to | Sn IV |_t$

b. Résultats. — Les deux relations,

$$| Sn II |_r + | Sn IV |_f = | Sn IV |_t$$

et

$$| Sn II |_i + | Pd II |_t = | Sn II |_r + | Pd II |_r + 2 | Sn IV |_f$$

déduites des résultats expérimentaux, montrent que tout l'étain présent en solution est réduit selon les vagues B et C et que le palladium et l'étain ont précipité sous forme métallique.

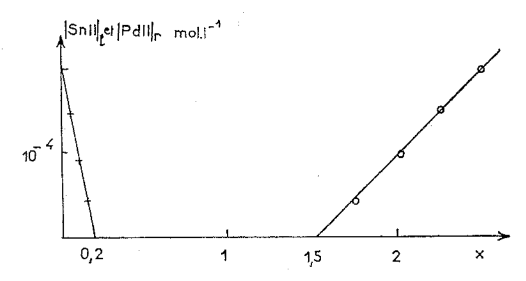
Nous remarquons de plus que les rapports $| Pd 0 | / | Sn 0 |$ et $| Sn IV |_f / | Pd 0 |$ sont constants et voisins de 3 et 4/3. Dans les solutions colorées en jaune après filtration, le rapport $| Sn II |_r / | Pd II |_r$ tend vers des valeurs proches de 5. L'isolement d'un complexe de formule $Pd (SnCl_3)_5^{3-}$ montre que le composé jaune en solution est bien ce complexe pentacoordiné. Il est à rapprocher de son homologue du platine bien connu [5]. Ce complexe peu stable peut réagir selon les équilibres :

$$\begin{cases} 3\,Pd(SnCl_3)_5^{3-} + 9\,Cl^- \rightleftharpoons Pd_3Sn + 4\,SnCl_6^{2-} + 10\,SnCl_3^-, \\ Pd(SnCl_3)_5^{3-} + 2\,PdCl_4^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons Pd_3Sn + 4\,SnCl_6^{2-}. \end{cases}$$

Le spectre électronique dans l'acétone du complexe

$$[Pd(SnCl_3)_5][C_2H_5)_4N]_3.$$

(Analyse : calculé %, C 17,76; H 3,70; N 2,59; Cl 32,80; Sn 36,60; Pd 6,56; trouvé %, C 17,9; H 3,6; N 2,5; Cl 31,5; Sn 35,6; Pd 6,9.) présente deux pics d'absorption à 440 nm (ε = 8 000) et 310 nm (ε = 17 000). Une augmentation du coefficient d'extinction molaire ayant déjà été observée pour le complexe $Pt(SnCl_3)_5^{3-}$ (7), lorsque l'on passe de sa solution aqueuse chlorhydrique à sa solution dans l'acétone, il semble que le composé isolé puisse être identifié à l'espèce colorée formée en milieu aqueux.



Variation de $|Sn\ II|_l$ (+) et de $|Pd\ II|_r$ (○) avec x.
Tampon NaOH 1 mol.l⁻¹- $|Sn\ II|_l = 2.10^{-4}$.

L'« alliage » Pd_3Sn est facilement isolable, mais il contient toujours 10 et 15 % d'eau. Il est attaqué par l'acide chlorhydrique à chaud, l'étain passant en solution. L'analyse thermogravimétrique sous vide partiel indique une perte de poids liée à la déshydratation jusqu'à 500°C. Dès 200°C, il commence à s'oxyder; la masse d'oxygène fixée correspond au composé de formule $[(PdO)_3SnO_2]$. Le diagramme de rayons X correspondrait à un système cubique à faces centrées.

2. Étude du système Pd (II)-Sn (II) dans la soude 1 n. — Le principe de mesure est le même qu'en milieu acide; cependant l'étain (IV) n'étant pas réductible dans la soude, nous dosons l'étain restant en solution par polarographie en milieu acide.

En l'absence de précipitation et pour des solutions colorées en jaune, nous constatons que les vagues de réduction et d'oxydation des ions stannite diminuent. Le coordinat étain (II) serait électroinactif dans cette zone de potentiel. Nous mesurons donc par polarographie dans la soude la concentration en ions stannite libres (elle sera notée $|Sn\ II|_l$).

Sur la figure, sont représentées les variations des quantités $|Sn\ II|_l$ et $|Pd\ II|_r$ en fonction du rapport $x = |Pd\ II|_i / |Sn\ II|_i$; trois régions distinctes apparaissent.

a. $x < 0{,}2$. — La concentration en étain (II) libre décroît lorsque x croît et elle devient nulle pour $x = 0{,}2$. Un complexe du palladium (II)

pentacoordiné par les ions stannite s'est donc formé. Par analogie avec la formule du composé obtenu en milieu acide, il pourrait s'écrire $[Pd(Sn(OH)_3)_5]^{3-}$.

Des solutions plus concentrées ($|Sn\ II|_i = 5.10^{-4}$) précipitent; le précipité contient du palladium et de l'étain dans un rapport qui n'est pas constant et qui est toujours supérieur à 0,2. Il n'a pas un aspect homogène, il est composé de filaments brun et d'un composé noir dense.

b. $0{,}2 < x < 1{,}5$. — La concentration en ions stannite libre est nulle, celle en palladium (II) restant dans les filtrats réoxydés est faible. Le précipité a le même aspect que précédemment.

c. $x > 1{,}5$. — L'analyse des filtrats montre que l'étain (II) initial s'est intégralement transformé en étain (IV). Le rapport entre le palladium précipité et $|Sn\ II|_i$ est égal à 1,5. Le palladium ne peut donc être au degré d'oxydation 0.

Nous pensons donc que le complexe pentacoordiné est peu soluble et qu'il peut se décomposer selon les équilibres :

$$\begin{cases} 3\,Pd(Sn(OH)_3)_5^{3-} + 8\,OH^- \rightleftharpoons Pd_3O + 13\,Sn(OH)_3^- + 2\,Sn(OH)_6^{2-} + H_2O, \\ 2\,Pd(Sn(OH)_3)_5^{3-} + 13\,Pd(OH)_4^{2-} \rightleftharpoons 5\,Pd_3O + 10\,Sn(OH)_6^{2-} + 5\,H_2O + 12\,OH^-. \end{cases}$$

La phase Ni_3O est connue et Guiot [8] admet la formation de phase Pd-PdO lors de l'oxydation du palladium.

3. Conclusion. — Les réactions entre le palladium (II) et l'étain (II) tant en milieu acide que basique conduisent à un complexe pentacoordiné du palladium qui, peu stable, se décompose avec précipitation soit d'une phase Pd_3Sn, soit d'une phase Pd_3O. Nous n'avons pas pu reproduire les résultats précédemment décrits ([3], [4)]. Nous pensons que le composé du palladium (I) [3] pourrait être un mélange de complexe pentacoordiné et de Pd_3Sn; les deux composés tétracoordinés pourraient correspondre à des espèces intermédiaires instables.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) W. B. Pollard, *Analyst*, 67, 1942, p. 184.
(2) G. H. Ayres et J. H. Alsop, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 1135.
(3) M. A. Khattak et R. J. Magee, *Chem. Comm.*, 1965, p. 400.
(4) G. E. Batley et J.-C. Bailar, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 4, 1968, p. 577.
(5) J. F. Young, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press, 11, 1968.
(6) A. W. Bryant, W. G. Bugden et J. N. Pratt, *Acta Met.*, 1964, p. 18 et 1970, p. 101.
(7) J. F. Young, R. D. Gillard et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5176.
(8) J.-M. Guiot, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 3509.

I. N. S. Chimie industrielle de Rouen,
I. S. H. N., B. P. *n°* 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille de tellurures doubles de thallium I et de terres rares.* Note (*) de M. **Siméon Kabbé**, Mme **Maud Julien-Pouzol** et Mlle **Micheline Guittard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une nouvelle famille de composés ayant pour formule générale $TlLTe_2$ est observée pour L = Y et les lanthanides de Pr à Lu, Eu et Yb exclus. Leur structure cristalline, déterminée à partir d'un monocristal de $TlErTe_2$, est rhomboédrique, type $NaFeO_2$. Des relations structurales étroites existent entre ce réseau et le réseau monoclinique des composés homologues soufrés et séléniés.

Après avoir étudié les composés $TlLS_2$ (avec L = Y et de Sm à Lu) [1], nous avons entrepris la préparation et l'étude structurale des séléniures et des tellurures homologues, composés dont l'existence n'a pas été signalée jusqu'ici. Les séléniures $TlLSe_2$ (avec L = Y et de Pr à Lu, Eu excepté) sont isotypes des sulfures et seront décrits ultérieurement. Par contre, les diffractogrammes des tellurures $TlLTe_2$, tout en présentant des grandes analogies avec les diffractogrammes des composés précédents, s'en distinguent suffisamment pour que nous ayons été conduits à entreprendre l'étude suivante.

La préparation de ces composés ne peut se faire par union des tellurures des éléments constituants, à l'aide d'une méthode parallèle à celle que nous avons employée pour les sulfures ou les séléniures. En effet, si les tellurures des terres rares L_2Te_3 sont bien connus [2], l'existence du tellurure de thallium I, Tl_2Te n'est pas encore établie. Nous opérons exclusivement par union directe des trois éléments en ampoule de silice scellée. La technique d'utilisation du thallium métallique a été décrite précédemment [1].

Lorsque la préparation est effectuée vers 700°C, sous vide, une partie des constituants distille à l'intérieur de l'ampoule, et le produit obtenu n'est pas homogène. Ce phénomène n'a plus lieu en opérant en atmosphère d'azote U, sous une pression voisine de 3 atm vers 700°C.

La nature des phases obtenues n'est pas modifiée lorsque, à la fin de la préparation, les ampoules sont, soit trempées, soit refroidies très lentement jusqu'à la température ambiante. Les composés $TlLTe_2$ sont, en réalité, stables dans un grand domaine de température et leur fusion n'est pas observée à 1200°C.

Les composés $TlLTe_2$ existent avec l'yttrium, et pour les lanthanides, du praséodyme au lutécium, à l'exception de l'europium et de l'ytterbium. L'absence de combinaisons avec ces deux éléments doit être rapprochée de la forte augmentation de la stabilité de leur état divalent, lorsqu'on passe des sulfures aux tellurures, qui les rend inaptes à former des combinaisons tellurées dans lesquelles ils seraient trivalents.

Les échantillons préparés d'après la méthode précédente ne montrent aucune trace de cristallisation. Des monocristaux ont été obtenus à l'aide d'une méthode de fondants, que nous décrirons ultérieurement.

TABLEAU I

Diffractogramme du composé $TlErTe_2$. *Maille pseudo hexagonale*

d_{mes}	Indices	Intensité	d_{mes}	Indices	Intensité
4,09......	0 0 6	1	1,916.....	1 0 11	2
3,25......	1 0 4	100	1,835.....	2 0 2	1
3,02......	1 0 5	4	1,819.....	2 0 4	13
2,720.....	0 0 9	4	1,775.....	2 0 5	1
2,388.....	1 0 8	38	1,705.....	1 1 9	3
2,205.....	1 1 0	28	1,682.....	1 0 13	2
2,056.....	1 0 10	2	1,612.....	2 0 8	9
2,037.....	0 0 12	6	1,589.....	1 0 14	1
1,948.....	1 1 6	1	1,490.....	1 1 12	12

Tous les tellurures $TlLTe_2$ possèdent des diffractogrammes très semblables et sont isotypes (tableau I). Un monocristal de $TlErTe_2$ a été étudié par la méthode de Weissenberg. Lorsque le cristal tourne autour de son plus petit paramètre 4,43 Å, les taches de diffraction décrivent un réseau pseudo-orthorhombique de paramètres

$$a_0 = 7{,}68\ \text{Å}, \qquad b_0 = 24{,}0\ \text{Å}, \qquad c_0 = 4{,}43\ \text{Å}.$$

Les paramètres a_0 et c_0 sont exactement dans le rapport $\sqrt{3}$ et ceci conduit à une maille hexagonale équivalente, de paramètres

$$a_h = c_0 = \frac{a_0}{\sqrt{3}} = 4{,}43\ \text{Å},$$

$$c_h = b_0 = 24{,}0\ \text{Å}.$$

L'étude des conditions d'extinction révèle alors que toutes les réflexions, exprimées en indices hexagonaux, présentent la condition

$$\pm (h - k) + l = 3n,$$

caractéristique du réseau rhomboédrique. En notation rhomboédrique, les paramètres valent

$$a = 8{,}47\ \text{Å},$$

$$\alpha = 30^\circ\, 20'.$$

Finalement, l'étude des diagrammes de Weissenberg conduit aux groupes spatiaux R 3, R $\bar{3}$, R 3 2, R 3 m, R $\bar{3}$ m.

Pour mettre en accord la masse volumique calculée et la densité expérimentale ($d = 7{,}50$), la maille rhomboédrique doit contenir une masse formulaire ($d_{calc} = 7{,}58$ g.cm^{-3}). La pseudo-maille hexagonale équivalente contient trois masses formulaires.

Bien que nous n'ayons pas poursuivi l'étude structurale sur monocristal, il apparaît, d'après les analogies d'intensité des diffractogrammes de $TlErTe_2$ et du composé $TlBiTe_2$ décrit par Hockings et White [3], que la structure est identique à celle du type $NaFeO_2$.

TABLEAU II

Valeurs des paramètres du réseau rhomboédrique et du pseudo-réseau hexagonal des composés $TlLTe_2$

	$TlLTe_2$	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy
Réseau rhomboédrique	a_r (Å)	8,49	8,47	8,47	8,47	8,49	8,47
	α_r (°)	31° 32′	31° 10′	30° 56′	30° 44′	30° 42′	30° 40′
	Masse volumique (g.cm^{-3})	6,76	6,90	7,08	7,26	7,31	7,39
Pseudo-réseau hexagonal	a_h (Å)	4,59	4,56	4,52	4,49	4,48	4,47
	c_h (Å)	24,23	24,22	24,24	24,23	24,25	24,24

	$TlLTe_2$	Ho	Er	Tm	Lu	Y
Réseau rhomboédrique	a_r (Å)	8,47	8,47	8,48	8,46	8,50
	α_r (°)	30° 30′	30° 20′	30° 18′	30° 14′	30° 30′
	Masse volumique (g.cm^{-3})	7,48	7,58	7,58	7,73	6,49
Pseudo-réseau hexagonal	a_h (Å)	4,45	4,43	4,43	4,41	4,47
	c_h (Å)	24,24	24,24	24,25	24,26	24,32

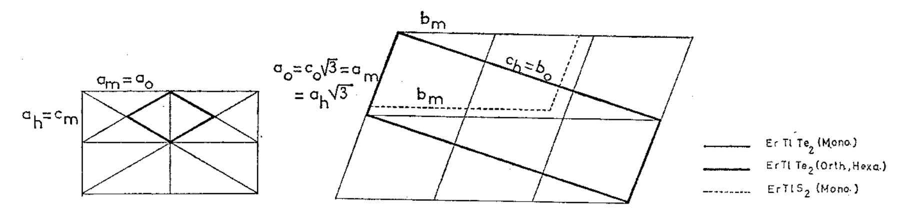
Le tableau II, dans lequel sont rassemblés les paramètres des pseudo-mailles hexagonales et ceux des mailles rhomboédriques, montre que les paramètres c_h sont pratiquement constants pour tous les lanthanides et que seuls les paramètres a_h décroissent parallèlement à la contraction lanthanidique.

A partir des nœuds du réseau réciproque, on peut mettre en évidence une pseudo-maille monoclinique de paramètres

$$a_m = 7{,}68 \text{ Å}, \quad b_m = 8{,}48 \text{ Å}, \quad c_m = 4{,}43 \text{ Å}, \quad \gamma_m = 109° \pm 1°$$

contenant deux masses formulaires. La figure met en évidence les relations géométriques existant entre cette pseudo-maille monoclinique et la pseudo-maille hexagonale équivalente des tellurures, et la maille monoclinique

des sulfures et des séléniures. Perpendiculairement au plan du schéma s'élèvent les troisièmes axes des mailles, de longueurs équivalentes. La maille monoclinique des sulfures et séléniures dérive de la pseudo-maille monoclinique des tellurures, en doublant le paramètre b_m. Parallèlement, on observe que les diffractogrammes des sulfures ou des séléniures sont très analogues à ceux des tellurures, les réflexions intenses étant les mêmes dans les deux cas. Les raies supplémentaires qui apparaissent dans les diffractogrammes des sulfures ou des séléniures correspondent toutes à des réflexions d'indices k impair et sont donc expliquées par le doublement du paramètre b_m. Elles ont toujours une intensité faible.



Relations géométriques présentées entre la pseudo-maille monoclinique (vue dans son plan a_m-b_m) et la pseudo-maille hexagonale (vue dans son plan 1 1 0) du tellurure $TlErTe_2$, et la maille monoclinique de $TlErSe_2$ (vue dans son plan a_m b_m).

On peut déduire de ces observations que la structure monoclinique des sulfures et des séléniures est une distorsion du réseau rhomboédrique type $NaFeO_2$. Ce type de distorsion n'a pas été signalé jusqu'ici, et nous en entreprenons l'étude structurale.

L'étude des propriétés électriques et magnétiques de certains de ces composés a été réalisée en collaboration avec M. Gorochov. Les composés $TlGdX_2$ ($X = S$, Se, Te) sont paramagnétiques jusqu'à la température de l'azote liquide. Le composé $TlErTe_2$ a un comportement de semi-conducteur, que nous devons préciser par l'étude de l'effet Hall sur monocristal.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) S. Kabré, M. Julien-Pouzol, M. Guittard et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1921.

(2) J. Flahaut, P. Laruelle, M. P. Pardo et M. Guittard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 1399.

(3) E. F. Hockings et J. G. White, *Acta Cryst.* 14., 1961, p. 328.

Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S. n° 26,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques de Paris V,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le degré d'hydratation des précipités de zircone.* Note (*) de Mme **Paule Mouron**, MM. **Camille Reynaud** et **Guy Vuillard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les précipités de zircone ont un degré d'hydratation variable suivant leur préparation et leur vieillissement. La formule ZrO_2, $x\ H_2O$ ne correspond jamais à un hydrate défini et x peut atteindre 1,8. Dans certaines conditions de déshydratation les produits se rapprochent de la composition $ZrO(OH)_2$.

Les précipités de zircone obtenus à partir d'une solution quelconque de sel de zirconium aboutissent toujours à de la zircone hydratée. Les études thermogravimétriques (ATG) et les études structurales ne permettent pas de s'arrêter à un hydrate défini. On adopte pour formule ZrO_2, $x\ H_2O$.

Cependant, la valeur de x dépend du procédé de préparation et du vieillissement du précipité. Les variations, souvent considérables, de x au cours du temps, et en particulier pendant un séjour dans l'ambiance du laboratoire augmentent les difficultés d'interprétation des mesures d'analyse thermique. C'est pourquoi nous nous sommes préoccupés de déterminer les variations du degré d'hydratation de la zircone entre le moment de sa préparation et un certain temps passé à l'air.

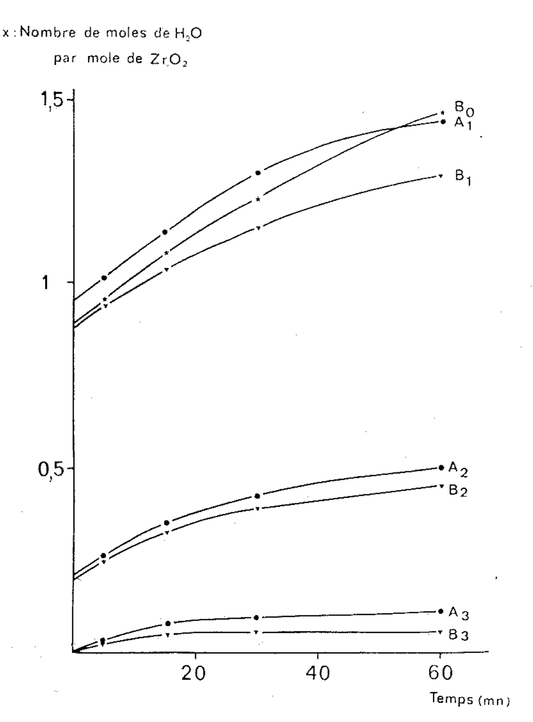
Nous obtenons les précipités de zircone suivant un procédé décrit dans une Note précédente [1], en traitant par l'ammoniaque une solution de $ZrCl_4$ dans l'acétate d'éthyle. Après lavage et filtration, le précipité se présente sous la forme d'une pâte blanche qui peut être desséchée par plusieurs techniques. Nous considérons ici deux procédés donnant des produits légèrement différents :

Le type A est obtenu par séchage à 110°C dans l'air, pendant une journée. C'est une poudre fine où l'on peut distinguer au microscope électronique des grains de 30 à 50 Å, mais ayant tendance à former des agrégats de quelques microns.

Le type B est obtenu par lyophilisation à — 80°C, sous vide, pendant 8 jours. Cette préparation, analogue à celle de Livage [2], donne des poudres pratiquement sans agrégats.

L'état cristallin des échantillons est déterminé par diffraction des rayons X, méthode Debye-Scherrer, après avoir ramené le produit à température ordinaire. Notons que les zircones A ou B, traitées à température inférieure à 400°, n'ont montré aucun caractère cristallin quelle que soit leur ancienneté. L'analyse thermique, ATD et ATG couplées, des zircones hydratées est conduite à 3° par minute. Dans le cas des zircones A,

l'ATD met en évidence un *pic endothermique* important vers 100°C, un *pic endothermique* plus faible vers 170°C et un *pic exothermique* moyen à 430°C. La courbe ATG montre une perte de masse assez régulière entre 90 et 500°C. Un pseudo-palier vers 150°C, correspondant au niveau $x = 0,68$,



Variations de x par exposition de zircone à l'air humide.

● échantillons A séchés à l'air;
▼ échantillons B lyophilisés;
★ échantillon B_0 lyophilisé, non chauffé.
A_1, B_1 séchés à 110°C pendant 20 h; A_2, B_2 séchés à 300°C pendant 6 h; A_3, B_3 séchés à 500°C pendant 6 h.

sépare deux parties obliques dont les points d'inflexion sont situés à 100 et 170°, en coïncidence avec la courbe ATD. Au-delà de 200°, la déshydratation se prolonge insensiblement. Elle n'est pratiquement plus mesurable au-dessus de 500°C.

Pour des zircones A venant d'être préparées, la teneur en eau correspond à une perte de masse totale de l'ordre de 10 %, soit $x = 0,75$. Pour des zircones A ayant séjourné 24 h à l'air humide, la perte de masse peut atteindre 21 %, soit $x = 1,8$.

Dans le cas des zircones B, l'allure des courbes de déshydratation ressemble à celle du type A, mais l'ATD montre un seul *pic endothermique* vers 150°C, et un *pic exothermique* vers 420°C. L'ATG ne permet pas de discerner un pseudo-palier. Lorsque la poudre est soumise aux méthodes

thermiques d'analyse dès ouverture de l'ampoule scellée où elle est conservée, la teneur en eau est de l'ordre de 11 %, soit $x = 0{,}90$. Après avoir séjourné à l'air humide pendant 24 h, la zircone B s'hydrate comme la précédente, pour atteindre $x = 1{,}8$.

Dans tous les cas, le pic ATD vers 430°C correspond avec le démarrage de la cristallisation de la zircone amorphe. Les films de rayons X montrent que A ou B traité 1 h à 430° est partiellement cristallisé sous la forme tétragonale métastable, identique du point de vue cristallographique à la phase tétragonale stable au-dessus de 1000°C ([3]).

A température plus élevée, vers 500°C, la zircone tétragonale métastable se transforme en zircone monoclinique qui est la phase stable bien connue de la zircone anhydre. Mais cette transformation est toujours lente, quelle que soit la température. Whitney ([4]) a montré que la vitesse maximale de ce changement de phase se situe vers 575°C, et peut se produire spontanément par broyage à la température ordinaire des zircones très peu hydratées qu'il préparait par calcination en 20 h, à 500° C,de chlorure de zirconyle tétrahydraté. Il admet que son produit retient 1,5 à 2 % d'eau et que cette eau est responsable de la métastabilité de la phase tétragonale à basse température.

La figure montre par des exemples comment varie le degré d'hydratation x de zircones hydratées A et B au cours d'un séjour à l'air ambiant. On remarque une analogie dans les variations de x pour un produit A_1, obtenu par séchage à 110° et un produit B_0 lyophilisé à — 80°. Au départ, x est compris entre 0,8 et 1. On peut en déduire que la majorité des plaquettes d'oxyde est monocouche, avec la disposition que Livage ([2]) a proposé, en s'inspirant du plan (111) de la zircone tétragonale. Les atomes O les plus éloignés de Zr retiennent une molécule d'eau, ce qui explique la formule $ZrO(OH)_2$. Lorsque les plaquettes s'agrègent en approchant la structure cristalline, des molécules d'eau s'éliminent et x se trouve légèrement inférieur à 1, soit 0,888 pour B_0 et 0,96 pour A_1.

L'hydratation des produits B_0, A_1 et B_1 démarre rapidement, ralentit après 1 h et tend vers une limite voisine de ZrO_2, 1,8 H_2O. La déshydratation des précipités traités à 300° est déjà très avancée : $x < 0{,}2$. La réhydratation à l'air humide ramène x à 0,4 en 1 h et 0,58 en 6 h. Enfin, les zircones A_3 et B_3, traitées à 500°, sont totalement déshydratées et d'ailleurs cristallisées. La quantité d'eau fixée par adsorption varie avec la surface spécifique du produit. La limite atteinte par les échantillons A_3 se situe vers $x = 0{,}1$ et pour B_3, $x = 0{,}05$. Les zircones hydratées amorphes que nous avons préparées ont perdu la quasi-totalité de l'eau de constitution à 430°, en cristallisant sous la forme tétragonale. En sorte qu'à 500°, le degré d'hydratation de la zircone ne semble pas intervenir dans la stabilisation de la phase tétragonale.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

([1]) P. MOURON, C. REYNAUD et G. VUILLARD, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1173.

([2]) J. LIVAGE, D. VIVIEN et C. MAZIÈRES, *Solides finement divisés* (*C. R. Journ. Et. Saclay*), 1967, p. 39-45.

([3]) R. C. GARVIE, *Refractory Materials*, 5, Part II, Academic Press, 1971, p. 117-166.

([4]) E. D. WHITNEY, *Trans. Faraday Soc.*, 513, 1965, p. 1991.

Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences d'Orléans,
Centre de Recherches
sur la Chimie de la combustion
et des Hautes Températures,
C. N. R. S.,
45100 *Orléans-Cédex,*
Loiret.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la protection de l'acier en milieu aqueux en présence d'acide éthylène-diamino-tétracétique.* Note (*) de M. **Bernard Le Boucher**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'acide éthylène-diamino-tétracétique dissout l'acier XC 12 tant qu'une certaine concentration en fer dans la solution n'a pas été atteinte. Au-delà il y a inhibition; celle-ci pourrait être liée à un oxyde ferreux adsorbé chimiquement.

On sait que des agents chélatants peuvent inhiber la corrosion de l'acier. D'après Weisstuch, Carter et Nathan [1], cet effet serait dû à une adsorption chimique du chélatant à la surface du métal. Celle-ci ne se produirait que si le chélatant est peu soluble, sinon cette substance se conduit comme accélérateur de la corrosion.

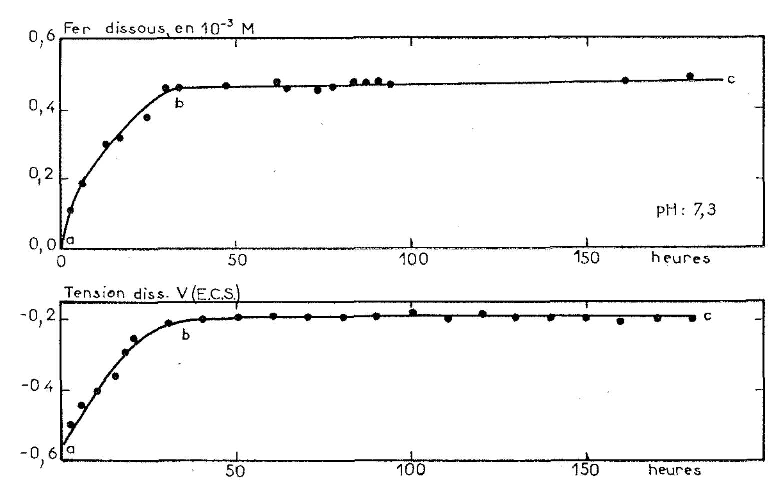


Fig. 1. — Variation de la concentration en fer dissous et de la tension de dissolution avec le temps.

On se propose de montrer dans cette Note que l'acier XC 12 en présence de solutions aqueuses d'acide éthylène-diamino-tétracétique (EDTA) est dissous dans une première étape; mais qu'à partir d'une certaine concentration en fer dans le milieu, un phénomène d'inhibition très net apparaît, bien que le chélatant soit soluble.

Les essais sont conduits de la manière suivante : une solution 10^{-3} M de EDTA est amenée au pH désiré entre 4 et 9 et maintenue à 25°C. Elle est constamment aérée et circule parallèlement à la génératrice d'un échantillon cylindrique d'acier XC 12 recuit, à une vitesse d'environ 2 m/s. On mesure en fonction du temps la concentration en fer de la solution, le potentiel redox, la tension de dissolution du métal. On obtient des résultats tels que ceux de la figure 1. Durant la première période *a-b*,

on observe une dissolution de la surface métallique avec brillantage; en même temps, la tension de dissolution croît progressivement et le métal se recouvre peu à peu d'un léger film brun. A partir de *b*, la dissolution de l'acier devient extrêmement faible et cette seconde période *b-c* se prolonge très longtemps, tandis que la tension de dissolution a atteint une valeur remarquablement élevée.

Ce fait suggère une protection obtenue par film d'oxyde, plutôt que par effet inhibiteur de l'EDTA. On peut penser qu'un tel film serait en

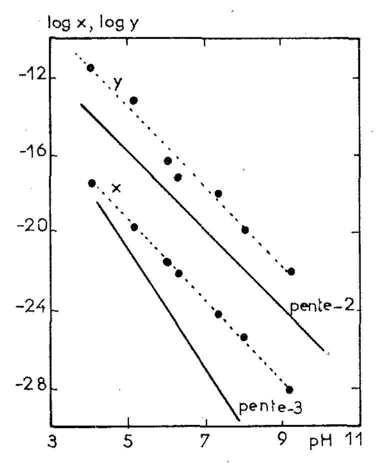


Fig. 2. — Variation avec le pH des concentrations x et y en ions Fe^{3+} et Fe^{2+} libres.

équilibre avec le milieu chélatant. Cet équilibre peut être connu en calculant les teneurs en ions Fe^{2+} (y) et Fe^{3+} (x) *libres* en présence de l'EDTA. On fait le calcul à partir des constantes de formation des complexes données par Ringbom ([2]), avec comme données expérimentales, les concentrations en EDTA, en fer total dissous, le potentiel redox. On tient compte des coefficients d'activité. Sur la figure 2, on a porté $\log x$ et $\log y$ en fonction du pH; dans les deux cas on obtient une droite de pente -2.

Supposons qu'un oxyde ferreux désigné par « FeO », soit en équilibre avec le milieu chélatant; on aurait

$$Fe^{++} + H_2O \rightarrow \text{« FeO »} + 2\,H^+,$$

ce qui conduit à

$$\log y = \frac{\overset{0}{\mu}_{\text{« FeO »}} - \overset{0}{\mu}_{Fe^{2+}} - \overset{0}{\mu}_{H_2O}}{1363} - 2\,\text{pH}.$$

μ étant le potentiel chimique de l'espèce considérée. On retrouve bien la pente -2. De plus en utilisant les valeurs de $\mu^0_{H_2O}$ et $\mu^0_{Fe^{2+}}$ rassemblées par Pourbaix ([3]) et en extrapolant la courbe $\log y$ — pH à pH 0, on trouve $\mu^0_{\text{« FeO »}} = -81900$ cal, tandis que la valeur normale est $-58\,880$ cal.

Un tel oxyde existe-t-il ? faut-il lui attribuer un pouvoir protecteur ? On peut rappeler que Cartledge ([4]) en étudiant la passivation du fer avait

conclu à la présence d'un FeO anormal dans la couche passive auquel il attribuait une enthalpie libre de formation de — 73 600 cal. Un oxyde anormal pourrait résulter de l'adsorption chimique d'oxygène ou d'eau sur le métal. D'autre part, Bockris (5) a montré que la première étape de passivation du fer en milieu neutre devait être attribuée à un oxyde ferreux.

La pente — 2 pour la courbe log x — pH ne peut être expliquée actuellement.

En résumé, il semble que l'effet inhibiteur de l'EDTA, qui ne se manifeste qu'à partir d'une certaine concentration en fer dissous, puisse être lié à la formation d'un oxyde ferreux particulier.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) A. Weisstuch, D. A. Carter et C. C. Nathan, *Mat. Prot. Perf.*, 10, 1971, nº 4, p. 11.

(2) A. Ringbom, *Les complexes en chimie analytique*, Dunod, Paris, 1967.

(3) M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

(4) G. M. Cartledge, *J. Phys. Chem.*, 60, 1956, p. 1571.

(5) J. O. M. Bockris, M. A. Genshaw, V. Brusic et H. Wroblowa, *Electrochim. Acta*, 16, 1971, p. 1859.

Institut français du Pétrole,
4, *avenue de Bois-Préau,*
92502 *Rueil-Malmaison,*
Hauts-de-Seine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Données cristallographiques sur le trimétaphosphate de calcium-sodium trihydraté* : $CaNaP_3O_9.3H_2O$. *Révision des données sur le sel anhydre.* Note (*) de M. **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

Le trimétaphosphate de calcium-sodium trihydraté : $CaNaP_3O_9, 3H_2O$ est hexagonal. Sa maille : a = 14,923 ± 0,008 Å; c = 10,148 ± 0,010 Å renferme huit unités formulaires. Une nouvelle description de la maille triclinique du sel anhydre permet de montrer son isotypie avec des polyphosphates déjà décrits.

Préparation chimique et degré d'hydratation du trimétaphosphate de calcium-sodium. — Ce sel se prépare facilement en versant lentement une solution N/30 de $Na_3P_3O_9$ dans un volume égal d'une solution N/10 de $CaCl_2$. Dans cette dernière solution on ajoute lentement un volume égal d'alcool éthylique. Après quelques minutes d'agitation il apparaît un précipité formé de très fines aiguilles hexagonales. La calcination à 650°C de ce précipité conduit au polyphosphate anhydre : $CaNa(PO_3)_3$ déjà décrit lors de l'étude du diagramme $NaPO_3$-$Ca(PO_3)_2$ [1]. Le trimétaphosphate hydraté de calcium-sodium a été signalé dès 1875 par C. G. Lindbom [2] qui lui attribue une formule de trihydrate. La mesure du degré d'hydratation de ce sel est en réalité très délicate. La perte au feu conduite à 300°C sur un échantillon fraîchement préparé, lavé à l'alcool et abandonné à l'air libre durant quelques heures montre effectivement le départ de trois molécules d'eau. Si l'échantillon est abandonné plusieurs jours à température ambiante on constate le départ d'environ 0,5 molécule d'eau. Le même échantillon maintenu 48 h en atmosphère saturée d'eau, toujours à température ambiante, retrouve un degré d'hydratation de 3 molécules d'eau. Maintenu plus longtemps dans ces conditions, il continue à s'hydrater de manière notable sans aucune modification de la structure. La réversibilité de ces phénomènes et la très faible amplitude des accidents thermiques observés par analyse thermique différentielle lors de la déshydratation montrent que l'on a très probablement affaire à de l'eau zéolithique. Une étude précise dans ce domaine est en cours.

Étude cristallographique de $NaCaP_3O_9, 3H_2O$. — L'étude des cristaux obtenus montre que ce sel est hexagonal. Un diffractogramme effectué à vitesse lente [1/8° (θ)/mn] en utilisant la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha_1\alpha_2}$ fournit des valeurs angulaires qui après affinement par moindres carrés conduisent à une maille : $a = 14,928 \pm 0,008$ Å, $c = 10,148 \pm 0,010$ Å renfermant huit unités formulaires. Le tableau I donne le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce sel. Les intensités sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu. Trois groupes

TABLEAU I

$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0.....	12,92	–	0
0 0 1.....	10,15	–	0
1 0 1.....	7,98	7,95	7
1 1 0.....	7,46	–	0
2 0 0.....	6,46	6,45	20
1 1 1.....	6,01	6,00	3
2 0 1.....	5,45	5,45	100
0 0 2.....	5,07	5,07	22
2 1 0.....	4,88	–	0
1 0 2.....	4,72	–	0
2 1 1.....	4,40	4,40	4
3 0 0.....	4,31	–	0
1 1 2.....	4,20	4,19	2
2 0 2.....	3,991	3,986	37
3 0 1.....	3,965	–	0
2 2 0.....	3,731	3,727	7
3 1 0.....	3,585	–	0
2 1 2.....	3,519	3,513	3
2 2 1.....	3,502	–	0
0 0 3.....	3,383	–	0
3 1 1.....	3,380	3,376	2
1 0 3.....	3,272	3,269	7
4 0 0.....	3,231	–	0
4 0 1.....	3,079	3,076	100
1 1 3.....	3,081	–	0
2 2 2.....	3,006	–	0
2 0 3.....	2,997	2,998	39
3 2 0.....	2,965	–	0
3 2 1.....	2,928	–	0
3 1 2.....	2,846	–	0
4 1 0.....	2,820	2,818	2
2 1 3.....	2,781	2,780	2
4 0 2.....	2,725	2,724	30
4 1 1.....	2,717	–	0
3 0 3.....	2,661	–	0
5 0 0.....	2,585	–	0
3 2 2.....	2,560	–	0
0 0 4.....	2,537	2,538	1
5 0 1.....	2,506	2,505	2
2 2 3.....	2,505		
1 0 4.....	2,490	–	0
3 3 0.....	2,487	–	0
4 1 2.....	2,465	–	0
3 1 3.....	2,460	2,458	2
4 2 0.....	2,442	2,442	10
3 3 1.....	2,416	–	0
1 1 4.....	2,402	2,401	1
4 2 1.....	2,375	2,375	3
2 0 4.....	2,362	–	0
4 0 3.....	2,336	–	0
5 1 0.....	2,321	–	0
5 0 2.....	2,303	2,304	6
5 1 1.....	2,263	2,262	1
2 1 4.....	2,251	2,248	1
3 3 2.....	2,233	2,230	3
3 2 3.....	2,223	–	0
4 2 2.....	2,201	2,201	1
3 0 4.....	2,186	–	0
4 1 3.....	2,166	2,166	4
6 0 0.....	2,154	–	0
4 3 0.....	2,125	–	0
5 1 2.....	2,111	2,110	1
6 0 1.....	2,107		
2 2 4.....	2,098	–	0
4 3 1.....	2,080	2,080	1
3 1 4.....	2,071	–	0
5 2 0.....	2,070	–	0
5 0 3.....	2,053	2,053	5
0 0 5.....	2,030	2,029	2
3 3 3.....	2,028		
1 0 5.....	2,005	–	0
3 3 3.....	2,004	–	0
4 0 4.....	1,995	1,995	10
6 0 2.....	1,983	1,983	13
4 2 3.....	1,980		
6 1 0.....	1,971	–	0
4 3 2.....	1,960	–	0
1 1 5.....	1,958	–	0
2 0 5.....	1,936	1,935	2
6 1 1.....	1,935		
3 2 4.....	1,928	–	0
5 2 2.....	1,916	1,914	2
5 1 3.....	1,914		
4 1 4.....	1,886	–	0
2 1 5.....	1,874	–	0
4 4 0.....	1,865	1,865	15
7 0 0.....	1,846	–	0
5 3 0.....			
6 1 2.....	1,837	1,836	1
3 0 5.....	1,836		
4 4 1.....	1,835		
6 0 3.....	1,817	1,817	4
5 3 1.....	1,816		
7 0 1.....			
5 0 4.....	1,811	–	0
4 3 3.....	1,799	–	0
6 2 0.....	1,792	1,794	2
2 2 5.....	1,783	–	0
3 1 5.....	1,766	–	0
5 2 3.....	1,765	–	0
6 2 1.....	1,765		
4 2 4.....	1,760	1,760	13

spatiaux sont possibles : P 6_3, P $6_{3/m}$ et P $6_3 2 2$. Il est à noter que la maille obtenue est reliée à celle des trimétaphosphates $M^I M^{II} P_3 O_9$ de type bénitoïte [(3), (4)] par un simple doublement de la dimension de base.

Révision des données sur le sel anhydre. — Le sel anhydre est un polyphosphate à longues chaînes : NaCa $(PO_3)_3$. Il a été décrit (1) à l'aide d'une maille triclinique :

$$a = 9,732 \text{ Å}, \quad \alpha = 126,40°,$$
$$b = 9,378 \text{ Å}, \quad \beta = 91,75°,$$
$$c = 6,733 \text{ Å}, \quad \gamma = 123,49°$$

renfermant deux unités formulaires. Il semble plus judicieux de le décrire avec la maille suivante :

$$a = 6,940 \pm 0,002, \quad \alpha = 98,57 \pm 0,01°,$$
$$b = 7,620 \pm 0,003, \quad \beta = 97,08 \pm 0,01°,$$
$$c = 6,725 \pm 0,002, \quad \gamma = 83,64 \pm 0,01°,$$

qui rend bien compte de l'isotypie de ce sel avec les composés SrLi $(PO_3)_3$, SrNa $(PO_3)_3$, SrNa $(PO_3)_3$ et CaLi $(PO_3)_3$ déjà décrits [(5), (6) ,(7)]. Le

Tableau II

$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
0 1 0.......	7,50	7,50	10
1 0 0.......	6,86	–	0
0 0 1.......	6,61	6,61	30
0 $\bar{1}$ 1.......	5,34	5,32	11
1 1 0.......	5,32		
$\bar{1}$ 0 1.......	5,04	–	0
1 $\bar{1}$ 0.......	4,84	4,83	54
0 1 1.......	4,65	–	0
1 0 1.......	4,52	4,52	19
1 $\bar{1}$ 1.......	3,927	3,926	15
$\bar{1}$ 1 1.......	3,883	3,883	12
1 1 1.......	3,818	3,818	34
0 2 0.......	3,751	3,754	50
0 $\bar{2}$ 1.......	3,473	–	0
1 2 0.......	3,429	3,427	54
2 0 0.......	3,428		
0 0 2.......	3,305	3,308	83
1 2 $\bar{1}$.......	3,296	–	0
2 1 0.......	3,235	3,237	46
0 $\bar{1}$ 2.......	3,191	–	0
$\bar{2}$ 0 1.......	3,188	3,184	40
1 $\bar{2}$ 0.......	3,167	3,170	56
$\bar{1}$ 0 2.......	3,113	3,118	40
2 1 $\bar{1}$.......	3,111	–	0
0 $\bar{2}$ 1.......	3,085	3,084	23
1 1 $\bar{2}$.......	3,068	–	0
2 $\bar{1}$ 0.......	3,013	3,013	40
1 $\bar{2}$ 1.......	2,933	2,933	11
2 0 1.......	2,917	–	0
0 1 2.......	2,882	2,880	100
1 0 2.......	2,858	–	0
$\bar{1}$ 2 1.......	2,842	–	0
1 2 1.......	2,786	–	0
$\bar{2}$ 1 1.......	2,784	2,784	3
1 $\bar{1}$ 2.......	2,745	2,745	23
2 1 1.......	2,736	–	0
$\bar{1}$ 1 2.......	2,714	2,714	9
2 $\bar{1}$ 1.......	2,701	–	0
0 $\bar{2}$ 2.......	2,668	2,673	23
2 2 0.......	2,658	–	0
2 2 $\bar{1}$.......	2,637	2,637	21
1 2 $\bar{2}$.......	2,628	–	0
1 1 2.......	2,603	2,603	19
2 1 $\bar{2}$.......	2,525	2,522	12
$\bar{2}$ 0 2.......	2,520		

tableau II donne le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce sel effectué dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites pour l'hydrate.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) J.-C. Grenier, C. Martin et A. Durif, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 93, 1970, p. 52-55.
(2) C. G. Lindbom, *Chem. Ber.*, 8, 1875, p. 122.
(3) R. Andrieu, R. Diament, A. Durif, M. T. Pouchot et D. Tran Qui, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 718.
(4) R. Masse, J.-C. Grenier, M. T. Averbuch-Pouchot, D. Tran Qui et A. Durif, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 90, 1967, p. 158-161.
(5) Y. Henry et A. Durif, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 423.
(6) C. Martin et A. Durif, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 92, 1969, p. 489-490.
(7) C. Martin et A. Durif, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 95, 1972, p. 149-153.

Laboratoire des Rayons X,
C. N. R. S.,
B. P. n° 166-*Centre de Tri,*
38042-*Grenoble-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la pyrido-*[3.4-*d*] *pyridazine.* Note (*) de MM. **André Decormeille**, **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié l'action d'iodures d'alcoyles, de l'hydrure d'aluminium et de lithium, du méthyl-lithium et du brome sur la pyrido-[3.4-*d*] pyridazine.

Nous avons entrepris l'étude systématique de cet hétérocycle qui a été synthétisé pour la première fois en 1966 [1]. Son oxydation par le permanganate de potassium a été décrite en 1969 [2].

Pour confirmer l'interprétation du spectre de RMN [3], nous avons synthétisé la deutério-4 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine. La réduction de la diéthoxyméthyl-4 pyridine carboxylate d'éthyle-3 [4] par le deutériure d'aluminium et de lithium conduit à la deutérioformyl-3 diéthoxyméthyl-4 pyridine **1**.

La deutérioformyl-3 formyl-4 pyridine **2** est obtenue par hydrolyse de l'acétal.

Spectre de RMN ($CDCl_3$, δ/TMS) : **2**; H (CHO) : 10,68; H_6 : 9,08; H_2 : 9,24; H_5 : 7,8.

La condensation de l'hydrazine avec la deutérioformyl-3 formyl-4 pyridine permet d'obtenir la deutério-4 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine **4**.

Spectre de RMN ($CDCl_3$ δ/TMS) : **4**; H_1 : 9,69; H_5 : 9,52; H_7 : 9,10; H_8 : 7,81.

En comparant les spectres de RMN de la pyrido-[3.4-*d*] pyridazine et de la deutério-4 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine, nous constatons l'affaiblissement de moitié du signal à $9{,}7.10^{-6}$, ce qui confirme que le signal du proton 4 est situé à $9{,}7.10^{-6}$.

Les iodures d'alcoyle réagissent sur le cycle pyridazinique pour donner des sels de pyridazinium. Le rapport des isomères est déterminé par examen du spectre de RMN du mélange. Nous avons fait varier la nature et la température du milieu réactionnel pour plusieurs iodures d'alcoyle; mais que ce soit à 20 ou à 100°C avec l'iodure de méthyle ou l'iodure de propyle, le rapport des isomères est toujours 1/1.

Analyse **5**, calculé %, C 35,10; H 2,93; N 15,40; trouvé %, C 35,0; H 3,0; N 15,0.

Analyse **6**, calculé %, C 37,6; H 3,5; N 14,6; trouvé %, C 37,3; H 3,6; N 14,5.

Analyse **7**, calculé %, C 39,9; H 4,0; N 13,95; trouvé %, C 39,7; H 4,2; N 14,3.

RI

5 $R = CH_3$
6 $R = CH_2\ CH_3$
7 $R = -(CH_2)_2-CH_3$

Afin de confirmer l'identification de ces produits, nous avons réduit par l'hydroborure de potassium le mélange des dérivés iodométhylés de la pyrido-[3.4-*d*] pyridazine. Nous obtenons les formes hydrogénées qui s'oxydent rapidement à l'air pour donner un mélange **8** de méthyl-2 oxo-1 dihydro-1.2 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine **8** *a* et de méthyl-3 oxo-4 dihydro-3.4 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine **8** *b*.

D'autre part, l'action du diazométhane sur l'oxo-4 dihydro-3.4 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine **9** permet la synthèse univoque de **8** *b* :

5 (1) KBH_4 (2) $[O_2]$ → 8a + 8b

$CH(OEt)_2$, COOEt (1) H_3O^+ (2) NH_2-NH_2 → 9 → CH_2N_2

Analyse **8** *a* et **8** *b*, calculé %, C 59,6; H 4,35; N 26,1; trouvé %, C 59,7; H 4,5; N 25,8.

Analyse **8** *b*, calculé %, C 59,6; H 4,35; N 26,1; trouvé %, C 59,8; H 4,4; N 26,0.

Spectre de RMN (δ/DMSO) : **8** *a*; H_4 : 5,80; H_5 : 6,65; H_7 : 6,30; H_8 : 5,57. **8** *b*; H_1 : 5,88; H_5 : 6,80; H_7 : 6,33; H_8 : 5,57.

L'oxo-4 dihydro-3.4 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine **9** est obtenue par condensation de l'hydrazine avec la formyl-4 pyridine carboxylate d'éthyle-3 préparée à partir de la diéthoxyméthyl-4 pyridine carboxylate d'éthyle-3.

Spectre de RMN (δ/DMSO) **9**; H_1 : 5,92; H_5 : 6,92; H_7 : 6,52; H_8 : 5,33.

Analyse **9**, calculé %, C 57,2; H 3,42; N 28,6; trouvé %, C 57,1; H 3,6; N 28,4.

La réduction de la pyrido-[3.4-*d*] pyridazine par l'hydrure d'aluminium et de lithium en solution dans le tétrahydrofuranne conduit à un mélange de dihydro-1.2 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine **10** et de dihydro-3.4 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine **11**.

Le pourcentage, 50 % ± 5 %, de chaque isomère est révélé par le spectre de RMN du mélange. Les composés **10** et **11** s'oxydent rapidement à l'air pour donner la pyrido-[3.4-*d*] pyridazine.

Spectre infrarouge (film) : **10** et **11** ; ν (NH) : 3 210 cm^{-1} ; ν (CH) : 3 010 et 2 940 cm^{-1}.

Spectre de RMN ($CDCl_3$; δ/TMS) : **10** et **11** ; H (CH_2) : 4,23 ; H_4 et H_1 : 7,35 et 7,45 ; H_2 : 8,45 et 8,48 ; H_8 : 6,88.

L'action du méthyl-lithium sur la pyrido-[3.4-*d*] pyridazine dans le tétrahydrofuranne provoque la formation de 50 % de méthyl-1 dihydro-1.2 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine **12** et de 50 % de méthyl-4 dihydro-3.4 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine **13**.

Spectre infrarouge (film) : **12** et **13** ; ν (NH) : 3 280 cm^{-1} ; ν (CH) : 3 050, 2 980, 2 940 et 2 880 cm^{-1}.

Spectre de RMN ($CDCl_3$ δ/TMS) : **12** et **13** ; H (CH_3) : 1,40 et 1,50 ; H (CH) : 4,43 ; H_8 : 6,97 et 7,03 ; H_7 : 7,38 et 7,50 ; H_1 et H_4 : 8,32 et 8,50.

Les composés **12** et **13** sont oxydés par le permanganate de potassium dans l'acétone pour donner les méthyl-1 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine **14** et méthyl-4 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine **15**.

Analyse : **14** et **15**, calculé %, C 66,3 ; H 4,83 ; N 28,9 ; trouvé %, C 66,9 ; H 4,8 ; N 28,8.

L'action du brome sur la pyrido-[2.3-*d*] pyridazine conduit à la bromo-3 pyrido-[2.3-*d*] pyridazine [2] après pyrolyse du complexe π intermédiaire. La réaction du brome sur la pyrido-[3.4-*d*] pyridazine dans l'alcool méthylique nous permet d'obtenir la bromo-8 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine. Un composé intermédiaire est isolé. L'examen des spectres infrarouge et de RMN nous indique qu'il s'agit du bromhydrate de bromo-8 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine.

Analyse : **16**, calculé %, C 28,9; H 1,7; N 14,4; trouvé %, C 29,1; H 1,8; N 14,6. **17**, calculé %, C 40,0; H 1,9; N 20,0; trouvé %, C 39,9; H 1,9; N 20,0.

Spectre infrarouge (film) : **16**; ν (=N$^{\oplus}$H) : 2 500, 2 350 et 2 080 cm^{-1}. **17**, F 185°.

Spectre de RMN (δ/D_2O) : **16**; H_1 : 5,03 (quadruplet); H_4; 4,95 (doublet); H_5 : 4,70; H_7 : 4,38. **17**; H_1 : 5,35 (quadruplet); H_4 : 5,45 (doublet); H_5 : 5,00; H_7 : 4,65.

Une étude des couplages fins des spectres de RMN des composés **16** et **17** ainsi que la différence des déplacements chimiques des protons 1 et 4 permet de déterminer la structure du produit **16**.

Alors que pour la pyrido-[3.4-*d*] pyridazine la basicité des azotes 2 et 3 est sensiblement la même ([5]), nous constatons une plus grande disponibilité du doublet de l'azote 3 dans la bromo-8 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine. Cette différence de réactivité entre les azotes 2 et 3 ne se retrouve pas vis-à-vis des réactifs électrophiles. L'action de l'iodure de méthyle sur la bromo-8 pyrido-[3.4-*d*] pyridazine conduit à un mélange contenant 50 % de chaque sel de pyridazium (dosage par RMN).

Br
CH_3I
$N^{\oplus}-CH_3$ $I^{\ominus}$
+
$N^{\oplus}-CH_3$ $I^{\ominus}$
18

Analyse : **18**, calculé %, C 27,3; H 1,99; N 11,92; trouvé %, C 27,6; H 1,9; N 12,0.

Nous avons noté que dans la pyrido-[3.4-*d*] pyridazine, le cycle pyridazinique est plus réactif que le cycle pyridinique vis-à-vis des iodures d'alcoyle, de l'hydrure d'aluminium et de lithium, du méthyl-lithium. Dans ces réactions, les deux azotes et les liaisons 1-2 et 3-4 de la pyridazine présentent la même réactivité. Par contre le brome réagit sélectivement en 8 sur le cycle pyridinique.

(*) Séance du 30 octobre 1972.
([1]) G. Queguiner et P. Pastour, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1335.
([2]) D. Paul et H. Rodda, *Austr. J. Chem.*, 22 (8), 1969, p. 1745.
([3]) G. Queguiner et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2519.
([4]) G. Queguiner, C. Fugier et P. Pastour, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 551.
([5]) D. Paul et H. Rodda, *Austr. J. Chem.*, 21, 1968, p. 1291.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Résolution d'énantiomères alléniques par résonance magnétique nucléaire.* Note (*) de M. **François Lefèvre**, Mme **Maryvonne-L. Martin** et Mlle **Marie-Louise Capmau**, présentée par M. Henri Normant.

La résolution spectrale d'énantiomères alléniques semble difficile à réaliser par la méthode des solvants chiraux habituels. Cependant l'utilisation de complexes de terres rares optiquement actifs a permis la résolution spectrale partielle ou totale de dérivés porteurs de groupes PO.

La résonance magnétique nucléaire s'est révélée une excellente méthode de résolution d'énantiomères A et $\overline{A}$; ceux-ci sont distingués :

a. soit par formation de diastéréoisomères avec un réactif antagoniste optiquement actif ([1]);

b. soit par non équivalence de A et $\overline{A}$ dans un solvant chiral [([2]), ([3])].

Du fait de l'éloignement mutuel des substituants d'un motif allénique les interactions diastéréoisomères créées avec A et $\overline{A}$ risquent d'être difficilement différenciables. La méthode réactionnelle (*a*) est cependant applicable en principe; en effet, bien que les écarts de déplacements chimiques observés restent en général plus faibles qu'en présence d'atomes asymétriques, des diastéréoisomères alléniques ont pu être distingués par leurs spectres RMN ([4]). Nous décrivons ici quelques résultats obtenus par la méthode des solvants chiraux (*b*).

Lors de l'addition d'α naphtyl-1 éthylamine-(—) à des alcools alléniques, ou de menthol-(—) à des cétones ou des oxydes de phosphines alléniques, nous n'avons pas obtenu de résolution spectrale des énantiomères. Par contre, le phénomène a pu être observé en présence de tris-[(*t*-butyl-hydroxyméthylène)-3 camphorate-*d*] d'europium (C). Le complexe (C) préparé suivant une méthode indiquée par Whitesides ([5]) a été ajouté à plusieurs composés alléniques du type

$$\begin{matrix} R_1 \\ R'_1 \end{matrix} \rangle C{=}C{=}C \langle \begin{matrix} PO(C_6H_5)_2 \\ R_2 \end{matrix}$$

(I)

Dans CCl_4 le proton allénique R'_1 du dérivé (I *a*) [$R_1 = (CH_3)_3C$, $R'_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$] est un doublet résultant d'un couplage J_{P-H} de 10,4 Hz. Par addition du complexe (C) en proportions ρ = nombre de (C)/nombre de moles d'allène = 0,36 nous observons deux doublets attribuables aux deux énantiomères et présentant un écart de déplacement chimique

$\Delta = | \delta_A - \delta_{\bar{A}} | = 4$ Hz (60 MHz). Les protons de $(CH_3)_3C$ donnent aussi naissance à deux signaux distants de 1,4 Hz. Les déplacements paramagnétiques associés à ces effets ainsi que les résolutions obtenues dans d'autres cas sont donnés dans le tableau. En raison de la complexité du spectre allénique et de la perte de résolution provoquée par le complexe, il n'a pas été possible de conclure quant à la résolution de (I *d*) ($R_1 = CH_3$, $R'_1 = R_2 = H$).

TABLEAU

Influence du tris-[(ter-butyl-hydroxy-méthylène)-3 camphorate-d] d'europium sur les spectres RMN de composés alléniques dissymétriques.

	$R_1R'_1C{=}C{=}C(X)R_2$	ρ	$\Delta\delta^{Eu}(R_1)$ / $\Delta(R_1)$	$\Delta\delta^{Eu}(R'_1)$ / $\Delta(R'_1)$	$\Delta\delta^{Eu}(R_2)$ / $\Delta(R_2)$
	$X = PO(C_6H_5)_2$				
(I *a*)	$R_1 = (CH_3)_3C$	0,36	0,50	0,75	≃0,13
	$R'_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$		0,02	0,066	–
(I *b*)	$R_1 =$ cyclohexyle	0,46	–	1,27	≃0,22
	$R'_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$		–	0,13	–
(I *c*)	$R_1 = CH_3CH_2$	0,59	≃0,83	0,65	–
	$R'_1 = CH_3$, $R_2 = Br$		≃0,004	0,07	–
	$X = SOAr$ (*)				
(II)	$R_1 = (CH_3)_3C$	0,45	0,41	0,57	2,58 (**)
	$R'_1 = H$, $R_2 = H$		≃0	≃0	0,10

$\Delta\delta^{Eu}_{ppm} = \delta$ dans le complexe, $- \delta$ dans CCl_4; $\Delta_{ppm} = | \delta_A - \delta_{\bar{A}} |$ obtenu dans les mêmes conditions que $\Delta\delta_{Eu}$.

(*) Ar = *p*-$CH_3C_6H_4$.

(**) Les groupes de valeurs suivants sont obtenus pour des concentrations croissantes de complexe $\Delta\delta^{Eu}(R_2) = 1{,}18$: $\Delta(R_2) = 0{,}03$; $\Delta\delta^{Eu}(R_2) = 1{,}88$: $\Delta(R_2) = 0{,}06$; pour le composé (II) nous avons observé aussi pour *p*-$CH_3C_6H_4$; $\Delta\delta^{Eu}(CH_3) = 0{,}26$: $\Delta(CH_3) \simeq 0$; $\Delta\delta^{Eu}(H_A$ cycle$) = 2{,}26$: $\Delta \simeq 0$; $\Delta\delta^{Eu}(H_B$ cycle$) = 0{,}35$; $\Delta \sim 0$. Ces résultats permettent l'attribution de A et B respectivement aux protons en α et β de SO [6]. L'attribution spectrale des protons alléniques qui donnent lieu à un spectre AB dans CCl_4 a aussi été corroborée par les déplacements paramagnétiques $\Delta\delta^{Eu}$ [6].

L'un des diastéréoisomères du composé

$$p\text{-}CH_3C_6H_4SOCH{=}C{=}CHC(CH_3)_3 \quad (II)$$

cristallise, et a été isolé. Si le complexe (C) lui est ajouté dans une proportion $\rho = 0{,}45$, deux doublets apparaissent pour les protons en α de SO ($^4J_{HH} = 6{,}0$ Hz, $\Delta = 5{,}5$ Hz); Cependant, le proton en γ de SO (R'_1) n'est pas résolu; il faut souligner que dans ce cas les énantiomères impliquent un motif allénique dissymétrique et un soufre asymétrique.

Les résultats obtenus montrent que les interactions impliquées dans les diastéréoisomères labiles sont différenciées par introduction de substituants encombrants susceptibles de gêner certaines conformations. Les déplacements paramagnétiques moyens dûs au complexe et le pouvoir de séparation ont tendance à croître parallèlement mais il n'existe pas de relation stricte entre ces deux paramètres.

En conclusion, la pureté optique des dérivés alléniques dissymétriques qui est difficile à déterminer par les méthodes conventionnelles (7) peut être évaluée directement par RMN.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) M. Raban et K. Mislow, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4249.
(2) W. H. Pirkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1837.
(3) W. H. Pirkle, R. L. Muntz et I. C. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2817 et autres publications de la série.
(4) M. L. Martin, R. Mantione et G. J. Martin, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4809.
(5) G. M. Whitesides et D. W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 6979.
(6) F. Lefèvre et M. L. Martin, *Organic Magnetic Resonance*, 4, 1972.
(7) M. Raban et K. Mislow, *Topics in stereochemistry*, J. Wiley, II, 1967, p. 199.

F. L. et M. L. M. :
Laboratoire de Chimie organique physique, Université de Nantes, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. nº 315,
B. P. nº 1044,
44000 *Nantes, Loire-Atlantique;*

M. L. C. :
Équipe de Recherche nº 11 *associée au Laboratoire de Chimie organique de l'E. N. S. C. P.,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE. — *Présentation d'un nouveau diagramme de phases partiel pour le système* Nb-O. Note (*) de M. **Jean-Francis Marucco**, présentée par M. Georges Chaudron.

En mesurant les pressions partielles d'oxygène en équilibre avec les oxydes de niobium, intermédiaires entre NbO_2 et Nb_2O_5, dans l'intervalle de température 1000-1100°C, nous avons montré l'existence des deux phases non stœchiométriques $NbO_{2,42}$ et $NbO_{2,47}$ et précisé leur domaine de stabilité. Nous en déduisons un nouveau diagramme de phases partiel pour le système Nb-O.

Depuis les travaux de Brauer (1), l'oxyde de niobium Nb_2O_5 est considéré comme non stœchiométrique. Selon cet auteur, l'examen par les rayons X de produits portés à 1350°C, puis trempés montre l'existence d'un domaine homogène de $NbO_{2,40}$ à $NbO_{2,50}$. Ce résultat est confirmé par Blumenthal, Moser et Whitmore (2) qui appliquent entre 800 et 1200°C les techniques des piles électrochimiques et des équilibres physicochimiques entre une phase gazeuse oxydoréductrice et oxydes. Par contre Norin et Magnéli (3) trouvent à 1150°C, dans le même intervalle de composition, trois autres phases : $NbO_{2,40}$, $NbO_{2,46}$ et $NbO_{2,48}$. Schafer, Bergner et Gruehn (4) préparent à 1350°C cinq phases, par réaction entre NbO_2 ou Nb_2O_5 et des mélanges H_2-H_2O. Trois d'entre elles sont stœchiométriques $NbO_{2,417}$, $NbO_{2,453}$ et $NbO_{2,483}$, les deux autres possèdent chacune un domaine d'homogénéité de $NbO_{2,464}$ à $NbO_{2,467}$ et de $NbO_{2,472}$ à $NbO_{2,478}$. Kovba, Trumov et Pol'Scikova (5) rapportent l'existence à 1100-1200°C d'une seule phase entre $NbO_{2,454}$ et $NbO_{2,474}$.

Ces résultats sont donc contradictoires et nous pensons que ces divergences sont peut-être dues au manque de contrôle des états d'équilibre présumés. Cela nous a incité à reprendre l'étude du système Nb-O dans le domaine de composition NbO_2-Nb_2O_5 par la méthode des équilibres physicochimiques entre oxydes et mélanges gazeux oxydoréducteurs qui est en principe la plus sûre. Un mélange gazeux CO-CO_2 de composition constante et connue circule au-dessus de l'oxyde qui se met peu à peu en équilibre avec la phase gazeuse. Nous suivons l'évolution de la phase solide par thermogravimétrie et par mesure de sa résistance électrique R. Le dispositif expérimental de thermogravimétrie déjà décrit (6) comporte une balance « Ugine-Eyraud » B 60, modifiée de façon à mesurer à la fois les variations de poids et de résistance R de l'échantillon. La balance

a une sensibilité utile de 0,015 mg, ce qui correspond, partant de 1,5 g de Nb_2O_5, à des écarts de composition de l'oxyde $NbO_{2,5-x}$ tels que $\delta x = 0,0001$. Dans tous les cas, nous admettrons que l'équilibre est atteint quand le poids de l'oxyde reste constant durant 24 h à 0,015 mg près. La composition de l'échantillon est obtenue par référence à Nb_2O_5 dans l'air à 1000°C. L'oxyde de départ est du Nb_2O_5 Johnson-Matthey, qualité specpure dont les taux d'impuretés sont : Fe, 2.10^{-6}, Mg $< 10^{-6}$ et Ta $< 100.10^{-6}$. Le Nb_2O_5 est fritté sous forme de plaquettes ou de cylindres dont la densité est comprise entre 80 et 90 % de la valeur théorique, de manière à éliminer les phénomènes de vaporisation qui deviennent appréciables à 1100°C pour des échantillons en poudre.

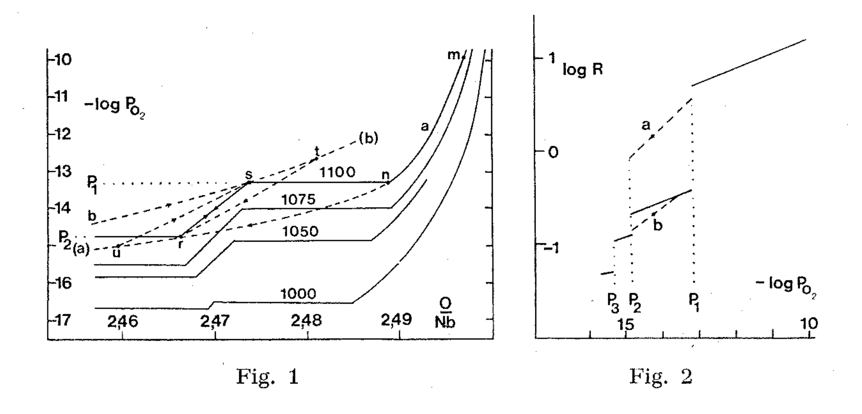


Fig. 1 Fig. 2

Nous avons ainsi déterminé les pressions partielles d'oxygène p_{O_2} en équilibre avec les oxydes de niobium et mesuré simultanément la résistance de la phase solide. Au cours de nos premières expériences, nous avons constaté que les isothermes log p_{O_2} (O/Nb) montrent l'existence d'une phase unique pour un large domaine de composition (courbe *a*, *fig.* 1), ce qui confirmerait les résultats de [1] et [2]. Par contre les isothermes log R (log p_{O_2}) présentent dans le même intervalle de composition des discontinuités de log R (*fig.* 2) pour $p_{O_2} = p_1$, p_2 et p_3, caractérisant la présence de plusieurs phases. Dans toutes ces expériences, les isothermes sont différentes selon que l'on réduit Nb_2O_5 (courbes *a*) ou oxyde NbO_2 (courbes *b*), mais les discontinuités de log R apparaissent pour des valeurs de p_1, p_2 et p_3 identiques dans les deux cas. Nous avons alors supposé que les discontinuités correspondent bien à l'apparition d'une phase nouvelle, et qu'à chacun des intervalles $p_1 - p_2$ et $p_2 - p_3$ correspond une phase différente de Nb_2O_5. Nous avons confirmé cette hypothèse par les expériences suivantes. Nb_2O_5 est réduit par différentes valeurs de $p_{O_2} \geq p_1$ de manière à décrire le segment *m-n* de l'isotherme *a*; l'oxyde *n* préparé par $p_{O_2} = p_1$ est réoxydé. Pour chaque valeur de p_{O_2}, les compositions de la phase solide obtenues par oxydation et par réduction sont

identiques. (m-n) appartient donc à une isotherme correspondant à des états d'équilibre véritables. Puis Nb_2O_5 est réduit par $p_2 \leqq p_{O_2} < p_1$ jusqu'à la composition r pour $p_{O_2} = p_2$. Le composé r est alors réoxydé, mais contrairement à ce qui se passe pour $p_{O_2} \geqq p_1$ nous constatons que pour chaque valeur de p_{O_2}, les oxydes obtenus par réduction de n (segment n-r) ont une composition différente de ceux formés par oxydation de r (segment r-s). Pour $p_{O_2} = p_1$, le produit de l'oxydation est non pas n mais un composé s qui peut également être préparé par oxydation de NbO_2 (isotherme b). Considérons également un composé u de l'isotherme

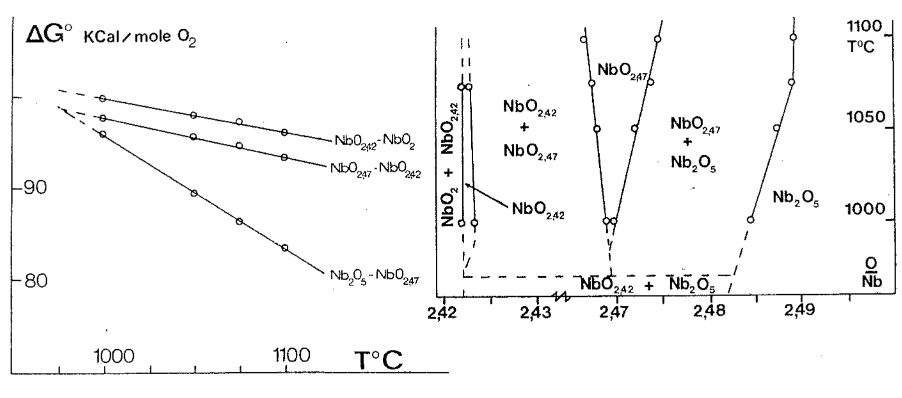


Fig. 3 Fig. 4

a préparé par réduction de Nb_2O_5 sous un p_{O_2} tel que $p_3 < p_{O_2} < p_2$ et oxydons-le. Nous constatons que l'isotherme d'oxydation de u passe encore par s (segment u-s). Nous voyons donc que l'oxydation de NbO_2 et de tous les composés préparés par réduction de Nb_2O_5 sous $p_{O_2} \leqq p_2$ donne des isothermes différentes qui passent toutes par le point s.

Si l'on examine maintenant la réduction des composés appartenant à la courbe b et préparés par oxydation de NbO_2 sous $P_{O_2} \geqq p_1$, on constate que les isothermes obtenues sont différentes et passent toutes par r. C'est le cas pour un composé t quelconque (t-r) et en particulier pour s. Donc la réduction de Nb_2O_5 et de tous les corps préparés par oxydation sous $p_{O_2} \geqq p_1$ est représentée par un faisceau d'isothermes passant par r.

Parmi toutes ces isothermes, il en existe une bien particulière, (r-s) qui appartient aux deux faisceaux, elle est donc obtenue à la fois par oxydation et par réduction. Elle caractérise des états d'équilibre véritables correspondant à une phase stable.

Nous avons montré de la même manière qu'il existe aussi une isotherme stable pour l'intervalle $p_2 - p_3$, caractérisant ainsi une troisième phase. Nous avons reporté sur la figure 1 les isothermes log p_{O_2} (O/Nb) déterminées à 1000, 1050, 1075 et 1100°C. Les phénomènes décrits

précédemment ont été détaillés sur la courbe à 1100°C. La figure 2 représente log R (log p_{O_2}) à 1100°C. Les traits pleins correspondent à des véritables équilibres et ceux en tirets caractérisent les états métastables.

L'ensemble de nos mesures indique l'existence entre 1000 et 1100°C de deux phases intermédiaires entre NbO_2 et Nb_2O_5 de composition voisine de $NbO_{2,42}$ et $NbO_{2,47}$. Ces deux oxydes ont chacun un domaine d'homogénéité dont l'importance dans le cas de $NbO_{2,47}$ croît rapidement avec la température.

Nous avons reporté sur la figure 3, les énergies libres normales ΔG^0 (T) pour les différentes réactions :

(I) $$\frac{100}{21} NbO_2 + O_2 \rightleftharpoons \frac{100}{21} NbO_{2,42},$$

(II) $$40\ NbO_{2,42} + O_2 \rightleftharpoons 40\ NbO_{2,47},$$

(III) $$\frac{200}{3} NbO_{2,47} + O_2 \rightleftharpoons \frac{200}{3} NbO_{2,5}.$$

Nous obtenons trois droites et l'intersection de celles correspondant aux équilibres (II) et (III) nous permet de conclure que $NbO_{2,47}$ est métastable en dessous de 970°C.

Tous ces résultats nous permettent de proposer un diagramme de phases partiel pour les systèmes NbO que nous avons reporté sur la figure 4.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) G. Brauer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 248, 1941, p. 1.
(2) R. N. Blumenthal, J. B. Moser et D. H. Whitmore, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1965, p. 617.
(3) R. Norin et A. Magneli, *Naturwissenschaften*, 47, 1960, p. 354.
(4) H. Schafer, D. Bergner et R. Gruehn, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 365, 1969, p. 31.
(5) L. M. Kovba, V. K. Trumov et Z. A. Pol'scikova, *Neorgan. Mater.*, 3, 1967, p. 403.
(6) J.-F. Marucco, P. Gerdanian et M. Dode, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 906.

Laboratoire des Composés non stœchiométriques,
Université de Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Bât. 415,
91405 *Orsay,*
Essonne.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence du degré de pureté sur la cinétique de la recristallisation du magnésium déformé.* Note (*) de MM. **Hervé Auzas, Robert Fromageau, Jean-Louis Pastol** et **Gilles Revel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons observé, par mesure de la résistivité électrique, la restauration du magnésium fortement déformé par laminage à la température ambiante. L'influence du degré de pureté sur les stades de recristallisation et de grossissement du grain a été mise en évidence.

L'étude de la recristallisation de l'aluminium sur des échantillons polycristallins et monocristallins a fait l'objet de nombreux travaux. Il n'en est pas de même pour la recristallisation du magnésium. Ceci est dû en grande partie aux difficultés rencontrées pour déformer fortement ce métal, ce qui est indispensable pour observer la recristallisation ultérieure.

Quelques études ont été effectuées après déformation à chaud, c'est-à-dire au-dessus de 150°C (1). D'autre part, les influences de plusieurs éléments d'addition sur la température de recristallisation du magnésium ont été comparées (2).

Nous avons étudié, par mesure de la résistivité électrique, la recristallisation d'échantillons de magnésium de différents degrés de pureté préalablement déformés par laminage à la température ambiante.

Trois qualités de métal ont été utilisées :

— un magnésium bisublimé de pureté nominale 99,9 (métal I);

— un magnésium bisublimé de pureté nominale 99,99 (métal II);

— un magnésium préparé à partir du métal II auquel nous avons fait subir un traitement de dix passages de fusion de zone à une vitesse de déplacement de 20 mm par heure (3).

Pour ces trois métaux, les résultats des dosages par activation des principales impuretés métalliques sont rassemblés dans le tableau. Les valeurs du rapport des résistivités électriques mesurées à la température d'ébullition de l'hydrogène liquide et à la température ambiante (R_{H_2}/R_{amb}) sont également indiquées pour des fils de section carrée de 1 mm de côté.

Pour le magnésium I de titre conventionnel voisin de 99,9, la valeur du rapport des résistivités électriques n'est pas très significative du degré de pureté car plusieurs impuretés dont le fer et le manganèse sont certainement présentes sous forme de précipités.

Le métal II a été sélectionné très soigneusement, ce magnésium devant être ultérieurement purifié par fusion de zone. La teneur en manganèse

y est particulièrement faible. Sa teneur en zinc est élevée mais cet élément est pratiquement éliminé au cours du traitement de purification qui conduit au métal III.

Dans le métal III, les teneurs en impuretés métalliques sont généralement inférieures à la partie par million. Seule la teneur en manganèse est restée inchangée, cette impureté ayant un coefficient de partage entre les phases solide et liquide du magnésium voisin de 1,7.

TABLEAU

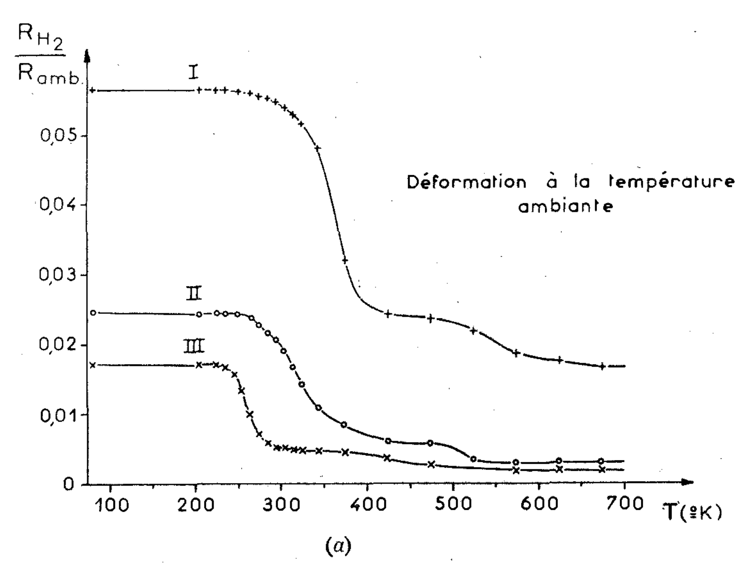
Teneurs en impuretés (en 10^{-6} g.g^{-1}) et rapports de résistivités électriques des trois qualités de magnésium utilisées

Éléments	I Mg bisublimé 99,9	II Mg bisublimé 99,99	III Mg purifié par fusion de zone
Co	<0,05	0,0004 — 0,004	≦0,002
Cr	0,07	≦0,01	≦0,005
Cu	22	1,3	0,12
Fe	96	2	≦0,01
Mn	300	0,7 — 1,3	0,9—1,1
Sb	0,7	0,003	≦0,02
Zn	33	56	0,2—0,4
R_H/R_{amb}	0,016	0,003	0,0015

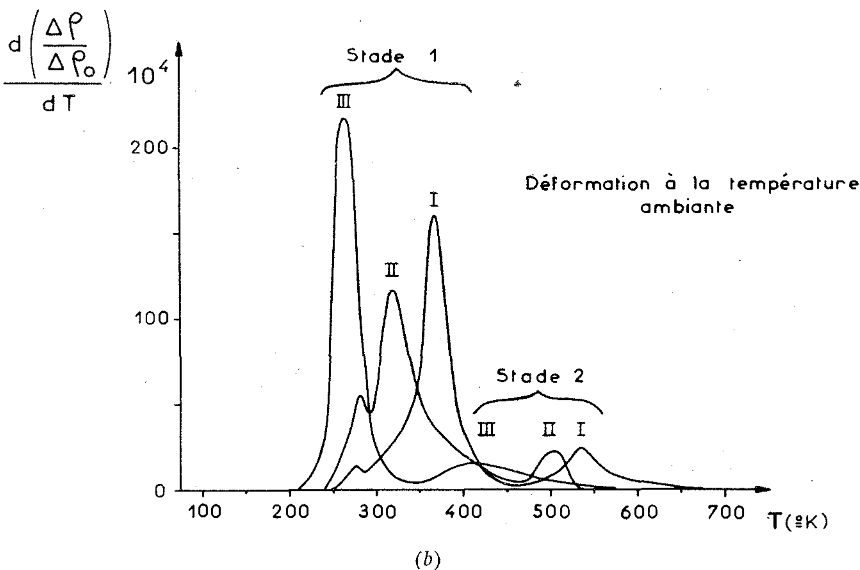
Pour chacune de ces trois qualités de magnésium nous avons préparé des fils de section carrée de 4 mm de côté par filage à 450°C. Ces fils sont ensuite laminés jusqu'à atteindre un taux de réduction de 95 %. La restauration de la résistivité électrique est suivie depuis 200 jusqu'à 700 K au cours de recuits successifs isochrones d'une durée de 1 h. Après chaque recuit, nous mesurons le rapport des résistivités électriques aux températures d'ébullition de l'hydrogène et de l'azote liquides (R_{H_2}/R_{N_2}).

La figure 1 *a* représente l'évolution avec la température de recuit du rapport des résistivités électriques R_{H_2}/R_{amb} obtenu à partir du rapport R_{H_2}/R_{N_2} en prenant R_{N_2}/R_{amb} égal à 0,12.

La position des courbes correspond au classement des trois métaux selon leur degré de pureté. Ces courbes ont des allures voisines avec une première chute suivie d'une seconde relativement moins importante. Pour ces trois métaux, les chutes représentent respectivement 80 et 20 % environ de l'excès de résistivité électrique introduit par la déformation ($\Delta\rho_0$).



(*a*)



(*b*)

Fig. 1. — Restauration de la résistivité électrique de trois échantillons de magnésium de différents degrés de pureté déformés à la température abmiante.

I : Magnésium bisublimé 99,9;
II : » » 99,99;
III : » purifié par fusion de zone.

La figure 1 *b* montre la variation des dérivées des courbes de la figure 1 *a* normées par rapport à l'excès de résistivité $\Delta\rho_0$. Ces courbes présentent deux pics principaux. La diffraction des rayons X semble indiquer que ces pics correspondent l'un à la recristallisation (stade 1) et l'autre au grossissement du grain (stade 2).

Nous observons un déplacement de ces deux stades vers les hautes températures lorsque le degré de pureté du métal diminue. Ce déplacement est supérieur à une centaine de degrés entre les métaux III et I.

Enfin, pour les échantillons les moins purs (métaux I et II), les courbes de la figure 1 *b* montrent que le pic attribué à la recristallisation est précédé d'un pic de plus faible amplitude. Les études actuellement en cours devraient permettre de préciser l'origine de ce pic. Pour l'échantillon de magnésium de fusion de zone il est à noter que le pic unique correspondant au stade 1 se situe dans le domaine de températures du petit pic qui apparaît sur les courbes relatives aux métaux I et II.

En conclusion, nous avons mis en évidence dans le magnésium déformé par laminage à la température ambiante l'influence du degré de pureté sur les stades de recristallisation et de grossissement du grain observés au cours des recuits ultérieurs. Ces deux stades se déplacent vers les températures élevées lorsque le degré de pureté du magnésium diminue. Le métal purifié par fusion de zone recristallise à une température inférieure à la température adoptée pour la déformation. Pour préciser la nature des phénomènes responsables du premier stade observé, nous nous proposons de laminer nos échantillons à des températures inférieures à la température ambiante.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) F. Montariol, J.-P. Catteau, C. Boucheron et A. Vanderschaeghe, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3605; F. Montariol, P. Magnier et C. Boucheron, *Mém. scient. Rev. Met.*, 67, 1970, p. 653.

(2) S. B. Fel'gina, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Met. i Gorn. Delo*, 6, 1964, p. 137.

(3) T. Chaudron et G. Revel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1957; *Mém. scient. Rev. Met.*, 64, 1967, p. 561.

Centre d'Études
de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude du système vanadium (V)-tartrate.* Note (*) de Mme **Michelle Cadiot**, MM. **Bernard Viossat** et **Claude Volfovsky**, présentée par M. Gaston Charlot.

Des mesures potentiométriques effectuées sur différents mélanges de vanadium pentavalent et d'acide tartrique amenés à des pH compris entre 7 et 4 ont permis de mettre en évidence un tétravanadoditartrate dont la condensation a pu être vérifiée par cryoscopie.

Les précédentes études des composés entre acide tartrique et vanadium (V) susceptibles d'exister en solution concluaient à l'existence des mono- et divanado tartrates signalés par S. Bodforss et G. Wennberg [1] (polarimétrie), et P. Souchay [2] (protométrie). B. N. Ghosh, S. P. Moulik, K. K. Sengupta et P. K. Pal [3] retrouvent par spectrophotométrie et protométrie un divanadotartrate formé par action de l'acide vanadique (préparé sur résine échangeuse d'ions) sur l'acide tartrique.

Nous avons voulu préciser davantage la nature et la condensation des espèces présentes lors de l'acidification d'une solution renfermant un mélange de métavanadate et tartrate de sodium (noté T^{2-}).

Rappelons que J. Lefebvre [4] a pu montrer la tétracondensation du métavanadate de sodium, dont la formule s'écrit donc $(VO_3)_4^{4-}$, ce qui nous conduit à exprimer les concentrations de vanadium (V) en métavanadate tétracondensé noté, par abréviation, V_4^{4-}.

Qualitativement, l'addition de T^{2-} à une solution incolore de V_4^{4-} ne développe aucune coloration. Mais l'acidification de ce mélange (pH compris entre 7 et 4) entraîne l'apparition d'une coloration rouge orangée beaucoup plus intense que celle obtenue avec V^V seul amené au même pH (qui donnerait lieu à la formation de décavanadate). La figure 1 représente les spectres de V^V seul (*a*) et d'un mélange $T^{2-}/V_4^{4-} = 2$ (*b*) amenés à pH ~ 4.

Par protométrie, l'acidification d'une solution de V_4^{4-} se traduit par un point d'équivalence net à 2 H^+/V_4^{4-} correspondant à la formation du décavanadate $V_{10}O_{28}H^{5-}$ (*fig.* 2 *a*).

En présence de T^{2-}, à même degré de neutralisation, les pH sont nettement supérieurs et le point d'équivalence est déplacé; ainsi, pour des rapports $T^{2-}/V_4^{4-} = 2$ (courbe 2 *b*) et $T^{2-}/V_4^{4-} = 4$ (courbe 2 *c*) il se situe à $H^+/V_4^{4-} = 4$. Très net pour le premier rapport, il est beaucoup moins marqué lorsque T^{2-} est en proportion plus grande.

Nous avons repris l'étude de ce système en y appliquant la méthode de la surface potentiométrique [5].

Soient q le rapport T^{2-}/V_4^{4-} initial, et x le nombre d'équivalents d'acide fort ajoutés par mole de V_4^{4-}.

Deux séries de titrages ont été réalisées :

1° A q constant et égal à 4, et pour différentes concentrations C en V_4^{4-} : (2,5; 2,5/2; 2,5/4).10^{-2}M.

2° Inversement à C constant et égal à (2,5/2).10^{-2}M avec des rapports q (2,4; 3,2; 4; 4,8; 5,6) variables, la force ionique étant main-

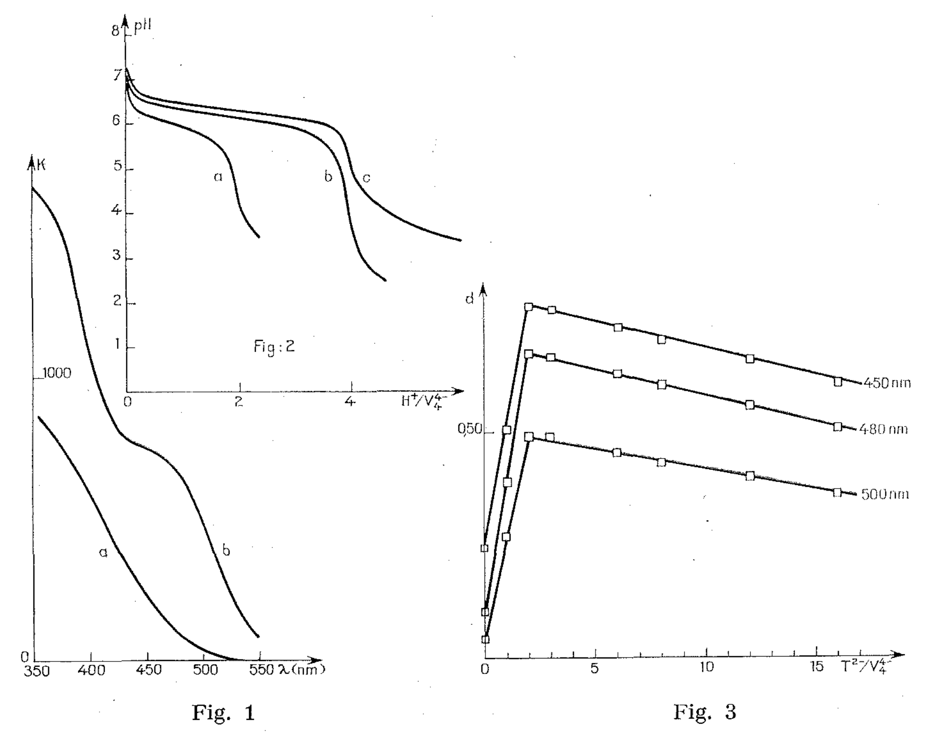


Fig. 1 Fig. 3

Fig. 1. — Spectres d'absorption à pH 4 (concentration $V^V = 5.10^{-2}$ M).
(a) V^V seul; (b) $T^{2-}/V_4^{4-} = 2$.

Fig. 2. — Courbe pH $= f(H^+/V_4^{4-})$ (concentration $V^V = 5.10^{-2}$ M).
(a) V^V seul; (b) $T^{2-}/V_4^{4-} = 2$; (c) $T^{2-}/V_4^{4-} = 4$.

Fig. 3. — Courbe $d = f\ (T^{2-}/V_4^{4-})$ (concentration $V^V = 5.10^{-2}$ M).

tenue constante par Na_2SO_4 0,5 M. Sur chaque courbe pH $= f(x)$, on évalue les surfaces $S = \int_0^x \mathrm{pH}\, dx$ pour différentes valeurs de x comprises entre 0 et 4, les variations de S en fonction de log C traduisant la variation du nombre de particules ΔN entre l'origine et l'abscisse x considérée. Les variations de S en fonction de q (deuxième série de titrages) permettent d'accéder aux tartrates libre T^{2-} et complexé (les concentrations en acide tartrique et tartrate acide étant négligeables aux pH obtenus).

Enfin, la relation liant chaque surface aux valeurs de ses dérivées $\partial S/\partial \log C$ et $\partial S/\partial q$ conduit à V_4^{4-} libre. Le vanadium complexé est obtenu par différence entre C et V_4^{4-} libre. Nous avons vérifié, qu'aux pH étudiés, la proportion de vanadium non combiné à T^{2-} sous une forme autre que $(VO_3)_4^{4-}$, c'est-à-dire le décavanadate $V_{10}O_{28}H^{5-}$ était négligeable, ceci à l'aide de la constante de l'équilibre

$$5\,(VO_3)_4^{4-} + 10\,H^+ \rightleftharpoons 2\,V_{10}O_{28}H^{5-} + 4\,H_2O, \qquad K = 10^{65},$$

calculée lors de l'acidification, à même force ionique d'une solution de $(VO_3)_4^{4-}$.

Les rapports T^{2-} complexé/V_4^{4-} complexé conduisent à la formule du ou des complexes, tandis que leur condensation dérive directement de ΔN.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

TABLEAU

x	pH	V_4^{4-} complexé	T^{2-} complexé	T^{2-} complexé / V_4^{4-} complexé	Condensation par rapport à V_4^{4-} complexé
0,8.....	6,50	2,85.10^{-3}M	5,8 .10^{-3}M	2,04	0,79
1,2.....	6,42	4,3 »	8,0 »	1,86	0,92
2.......	6,29	6,9 »	1,26.10^{-2}	1,83	0,96
2,6.....	6,19	8,62 »	1,67 »	1,94	0,93
3,2.....	6,07	10,6 »	2,00 »	1,89	0,97
3,6.....	5,94	11,7 »	2,26 »	1,93	0,98
3,8.....	5,78	12,3 »	2,40 »	1,95	0,98
4.......	5,05	12,5 »	2,53 »	2,00	1,01

Concentration $C = \frac{2,5}{2}\,10^{-2}$ M.

Ainsi, les rapports obtenus :

T^{2-} complexé/V_4^{4-} complexé et V_4^{4-} complexé/concentration du complexe

sont respectivement très voisins de 2 et 1, quel que soit x.

D'autre part, la valeur du rapport H^+ complexé/V_4^{4-} complexé donnée par le calcul est de 4.

L'équation de formation s'écrit ainsi (sans préjuger de la structure) :

$$[(VO_3)_4]^{4-} + 2\,T^{2-} + 4\,H^+ \rightarrow [(VO_3)_4, (TH_2)_2]^{4-} \quad \text{(noté } V_4T_2 \text{ par la suite).}$$

La suite de la courbe ($x > 4$) représente la protonation de T^{2-} en excès.

Les mêmes expériences répétées sur un mélange caractérisé par $q = 2$ ont montré la formation exclusive du complexe tétravanadoditartrique.

Ce complexe, complètement formé à pH 4 ne peut être obtenu directement par addition de tartrate à une solution de décavanadate (espèce stable de V^V à ce pH). Sa formation nécessite une décondensation préalable du décavanadate dont la cinétique fait l'objet d'une étude actuelle.

La cryoscopie nous a permis de vérifier les conclusions obtenues par potentiométrie. Les mesures ont été faites dans le sulfate de sodium,

en déterminant l'abaissement du point de transition de Na_2SO_4 anhydre, Na_2SO_4, 10 H_2O en présence de 50 ml d'un mélange V_4^{4-}, tartrate à différents rapports. Les solutions sont neutralisées par H_2SO_4 jusqu'au point d'équivalence.

Voici les résultats obtenus :

V_4^{4-}	10^{-1} M	10^{-1} M	5.10^{-2} M
T^{2-}	2.10^{-1} M	3.10^{-1} M	2.10^{-1} M
$\frac{T^{2-}}{V_4^{4-}}$	2	3	4
Δt	0,205	0,370	0,275
$\frac{\Delta t}{k_f} = m$	$1,1.10^{-1}$ M	$1,99.10^{-1}$ M	$1,48.10^{-1}$ M

Pour le rapport stœchiométrique $T^{2-}/V_4^{4-} = 2$, la concentration en particules dans la solution : m, est égale au V_4^{4-} introduit : Le T^{2-} est donc totalement combiné sous forme de complexe V_4T_2.

Pour des rapports T^{2-}/V_4^{4-} supérieurs, m s'accroît à chaque fois de la fraction de tartrate en excès par rapport à la stœchiométrie nécessaire pour complexer tout le vanadium.

Ainsi, l'étude cryoscopique confirme l'existence d'un seul complexe tétravanadoditartrique à pH 4.

Nous avons pu compléter ce travail par une étude spectrophotométrique. L'absence d'absorption de T^{2-} dans le visible nous a permis de mesurer l'absorption de solutions renfermant des quantités variables de tartrate, sans avoir à nous soucier de l'excès ajouté. Nous avons tracé les courbes $d = f(T^{2-}/V_4^{4-})$ à 450, 480 et 500 nm, pour des solutions amenées à pH 4 (*fig.* 3). On peut noter une cassure très nette pour le rapport $T^{2-}/V_4^{4-} = 2$, correspondant à la formation du tétravanadoditartrate. La deuxième branche légèrement décroissante indique une décomposition du composé. D'ailleurs, les solutions pour lesquelles T^{2-}/V_4^{4-} est élevé (> 8) changent rapidement de couleur : de rouge orangé, elles deviennent bleues. Cette transformation semble proportionnelle à l'excès de tartrate ajouté. Elle est fortement influencée par le temps ou l'élévation de température. Nous l'attribuons à une réduction de V^{V} en V^{IV} par le tartrate en excès. Cette étude est en cours actuellement.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) S. Bodforss et G. Wennberg, *Kgl. Fysiograf. Lund*, Förh 9, 1939, p. 249-255.
(2) P. Souchay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 122.
(3) B. N. Ghosh, S. P. Moulik, K. K. Sengupta, et P. K. Pal, *J. Indian Chem. Soc.*, 40, 1963, p. 509.
(4) J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 567.
(5) J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 553.

Laboratoire de Chimie IV,
4, place Jussieu,
75005 Paris.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique des quinones halogénées. Structure cristalline et moléculaire de la difluoro-2.3 naphtoquinone-1.4.* Note (*) de MM. **Jacques Gaultier**, **Christian Hauw**, Mme **Jany Housty** et M. **Max Schvoerer**, présentée par M. Jean Wyart.

La détermination des structures cristalline et moléculaire de composés appartenant à la série des quinones halogénées nous a permis de mettre en évidence un type remarquable de relation intermoléculaire entre atomes d'oxygène et d'halogène [1]. Après avoir étudié de façon systématique le rôle du chlore [[1], [2]] du brome [[1], [2]] et de l'iode [[3], [4]] vis-à-vis de l'oxygène, nous examinons, avec la difluoro-2.3 naphtoquinone-1.4, celui du fluor.

Préparation et cristallisation. — La préparation a été conduite selon la méthode de Yakobson [5] consistant à faire réagir le butadiène sur le fluoranyle. Les cristaux (0,3×0,3×0,4 mm en moyenne) utilisés pour la diffraction des rayons X ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de produit brut dans le dioxanne.

Données cristallographiques

Système triclinique $P\bar{1}$; $Z = 2$.
Paramètres :

$a = 7,670$ Å ($\Delta = 0,002$ Å); $b = 8,001$ Å; $c = 8,013$ Å;
$\alpha = 112°30'$ ($\Delta \simeq 5'$); $\beta = 117°50'$; $\gamma = 85°35'$.

Ces paramètres et les intensités de 2155 réflexions ont été mesurés à l'aide d'un diffractomètre automatique « Siemens » en utilisant la radiation K_α du cuivre. Une analyse thermique différentielle a montré que le composé ne présentait pas de changement de phase entre 25 et 190°C, température de fusion.

Recherche et affinement de la structure. — Les paramètres de position des atomes dans la maille ont été obtenus par analyse de la fonction de Patterson. L'affinement par la méthode des moindres carrés de ces paramètres ainsi que des paramètres d'agitation thermique anisotrope a été conduit jusqu'à une valeur $R = 0,043$ du facteur de reliabilité.

Commentaires. — Le tableau présente les paramètres de position et d'agitation thermique anisotrope. Les figures 1, 2 et 3 représentent respectivement une projection de la structure suivant l'axe c, les longueurs et les angles des liaisons interatomiques.

— Les longueurs des liaisons interatomiques ne présentent pas de modifications sensibles par rapport aux longueurs correspondantes observées antérieurement sur des quinones halogénées. Toutefois on remarquera

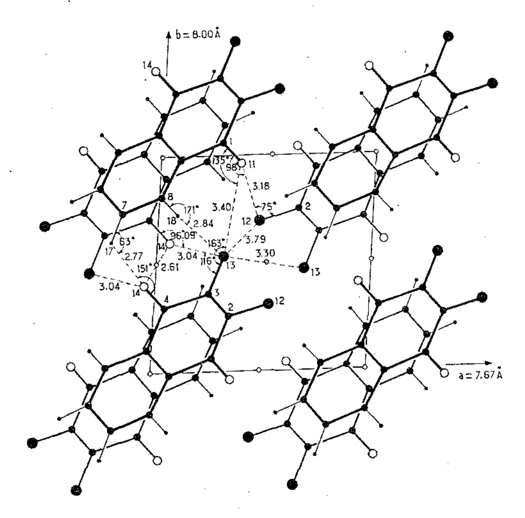


Fig. 1. — Difluoro-2.3 naphtoquinone-1.4. Projection suivant l'axe *c*.

TABLEAU

Paramètres de position et d'agitation thermique anisotrope

	x	y	z	$\beta_{ij} \times 10^4$					
				β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C (1)..	0,2786	0,0583	0,0109	200	195	194	205	153	92
C (2)..	0,3494	0,2501	0,0822	197	208	221	127	96	— 4
C (3)..	0,2465	0,3583	—0,0081	272	141	308	152	264	8
C (4)..	0,0454	0,2976	—0,1847	256	176	260	246	280	126
C (5)..	—0,2166	0,0352	—0,4393	202	232	210	263	159	123
C (6)..	—0,2872	—0,1456	—0,5195	206	261	201	180	107	2
C (7)..	—0,1752	—0,2609	—0,4294	265	181	250	138	190	— 30
C (8)..	0,0094	—0,1939	—0,2568	239	175	223	217	187	80
C (9)..	0,0814	—0,0123	—0,1748	182	157	173	182	148	72
C (10).	—0,0316	0,1045	—0,2670	192	171	182	200	176	94
O (11).	0,3788	—0,0346	0,1018	238	258	257	324	92	127
F (12).	0,5295	0,3119	0,2486	256	298	341	153	2	— 79
F (13).	0,3176	0,5321	0,0597	392	183	504	211	340	— 46
O (14).	—0,0475	0,4059	—0,2553	363	208	401	395	312	199
H (15).	—0,2920	0,1170	—0,5009						
H (16).	—0,4178	—0,2017	—0,6465						
H (17).	—0,2249	—0,3878	—0,4897						
H (18).	0,0889	—0,2748	—0,1896						

Fig. 2

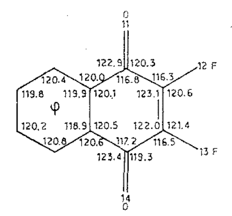


Fig. 3

que la liaison C (2)—C (3) a un caractère double très marqué comme c'est le cas dans la naphtoquinone-1.4 ([6]) non substituée ou la benzoquinone-1.4 ([7]).

Fig. 4. — Écarts au plan moyen du cycle φ.

— La molécule n'est pas plane et c'est là un caractère commun à l'ensemble des quinones [([8]), ([9])]. Seul le cycle benzénique peut être considéré comme plan : $(-0{,}8099\,x - 0{,}00775\,y - 0{,}5864\,z' - 1{,}7044 = 0;\ \chi^2 = 6)$. Les autres atomes s'en écartent parfois de façon très sensible (*fig.* 4). Cette déformation que l'on peut expliquer par la gêne stérique des molécules voisines confirme que l'enchaînement quinonique n'est pas très rigide.

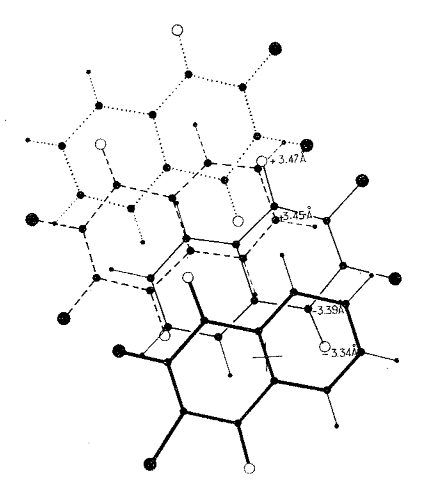


Fig. 5. — Projection de la structure sur le plan moyen de la molécule. Les cotes indiquent les positions des atomes des groupements carbonyle par rapport aux plans moyens des molécules.

— L'organisation générale des molécules dans le cristal n'est pas différente de celle observée dans les structures des naphtoquinones connues : les molécules disposées dans des plans parallèles se recouvrent de façon importante formant des piles infinies dans la direction [001] d'allongement du cristal. On note que les molécules superposées (à $3{,}43_0$ Å et $3{,}44_3$ Å), sont homologues par un centre de symétrie. Il en résulte deux types de

recouvrement (*fig.* 5) : l'un, très caractéristique, avec un groupement C=O d'une molécule superposé à la diagonale d'un cycle phényle ; l'autre avec le second groupement C=O superposé à la liaison C (6)—C (7) la plus externe d'un cycle phényle.

Dans cette organisation, aucune distance n'est inférieure à celle définissant un contact de Van der Waals. En particulier, il n'existe pas d'interaction entre atomes de fluor et groupement carbonyle. Ce résultat très important montre bien que dans le domaine des relation intermoléculaires, le fluor, là encore, a un comportement différent de celui des autres halogènes. Ceux-ci engagent dans toutes les autres naphtoquinones-1.4, seulement halogénées, des liaisons intermoléculaires de type =O...X—.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) J. Gaultier, C. Hauw et M. Schvoerer, *Acta Cryst.*, B, 27, 1971, p. 2199.

(2) C. Courseille, J. Gaultier, C. Hauw et M. Schvoerer, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 687.

(3) J. Gaultier, C. Hauw, J. Housty et M. Schvoerer, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 956.

(4) C. Courseille, S. Geoffre et M. Schvoerer, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1633.

(5) G. B. Yakobson, V. D. Steingarz, N. G. Kostina et O. I. Ossina, *Z. Obsh. Khim*, 36, n° 1, 1966.

(6) J. Gaultier et C. Hauw, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 179.

(7) J. Trotter, *Acta Cryst.*, 13, 1960, p. 86.

(8) C. Courseille, *Thèse*, Bordeaux, 1969.

(9) D. Chasseau, *Thèse*, Bordeaux, 1971.

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, cours de la Libération,
33405 Talence,
Gironde.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Analyse de l'oxygène dans l'aluminium par activation au moyen de particules chargées et de photons* γ. Note (*) de M. **Bernard Vialatte**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un choix opéré parmi les possibilités offertes par toutes les particules chargées à l'analyse par activation permet le dosage de l'oxygène dans des échantillons d'aluminium. La teneur du métal en cet élément est très faible (de 0,5 à moins de $0,05.10^{-6}$ selon le mode d'élaboration). Seule l'analyse par activation qui permet de s'affranchir de la pellicule d'oxyde superficiel peut donner la véritable teneur dans la masse des échantillons.

L'analyse de l'oxygène dans l'aluminium a fait l'objet de nombreuses études. Cependant les diverses méthodes utilisées ont donné, pour des échantillons identiques, des résultats très différents. C'est que du fait de la très grande réactivité de l'aluminium, les échantillons sont toujours recouverts d'une pellicule d'oxyde. D'autre part, la teneur en oxygène de l'aluminium pur se situe en dessous de la limite de détection de la plupart des méthodes d'analyse.

L'analyse par activation, où un décapage après activation est possible, permet de s'affranchir de la couche d'alumine superficielle. Cependant l'activation ajoute au blanc dû à la pellicule d'oxyde en surface celui dû au recul. Cette double cause d'erreur oblige à un décapage très soigné de la surface après irradiation, d'autant plus que l'épaisseur d'échantillon réellement analysée est faible (de 0,1 à 1 mm). Un choix doit être fait entre les différentes possibilités d'activation. Non seulement l'activité créée à partir de l'oxygène devra être suffisante, mais encore la période du radioisotope produit lors de l'irradiation doit être suffisamment longue pour permettre un décapage soigné de la surface.

L'irradiation au moyen de protons entraîne la création de fluor 18 par la réaction $^{18}O\ (p, n)^{18}F$ et d'azote 13 par la réaction $^{16}O\ (p, \alpha)^{13}N$.

Le fluor 18 a une période de 110 mn, ce qui est suffisant pour permettre à la fois un décapage soigné de la surface et une séparation chimique par distillation de l'acide silicifluorhydrique [1]. Celle-ci est indispensable car le scandium présent dans l'aluminium donne par la réaction $^{45}Sc\ (p, n)^{45}Ti$ du titane 45 dont le rayonnement peut être confondu avec celui du fluor. Cependant, la teneur isotopique de l'oxygène 18 n'est que de 0,2 % et l'activité créée à partir de l'oxygène est faible. La limite de sensibilité expérimentale est de 1.10^{-6}. L'azote 13 a une période de 10 mn. Sa séparation chimique est nécessaire car la présence d'une quantité relativement importante de bore dans les échantillons d'aluminium entraîne par la réaction $^{11}B\ (p, n)^{11}C$ la création de carbone 11 dont l'activité empêche la mesure précise de celle de l'azote 13. Un décapage soigné suivi

TABLEAU

Analyse de l'oxygène par activation au moyen de particules chargées et de photons dans l'aluminium de double électrolyse sélectionné

Particule	Énergie (MeV)	Intensité (μA)	Traitement chimique	Teneur apparente (10^{-6})
Protons	10 à 15	3 à 5	Séparation de H_2SiF_6	≤ 1
			Fusion oxydante	$\leq 0,25$
Hélions 3	8 à 12	1 à 3	Néant ou séparation de H_2SiF_6	$0,21 \pm 0,015$
Hélions 4	30 à 34	2 à 3	Séparation de H_2SiF_6	Entre 0,1 et 1
γ	30 à 40	40 à 50	Fusion réductrice	$\leq 0,3$

d'une séparation de l'azote par fusion oxydante et piègeage sur un tamis moléculaire demande entre 20 et 30 mn. La sensibilité du dosage s'en trouve affectée. La limite expérimentale est de $0,25.10^{-6}$.

L'irradiation au moyen d'hélions 3 ou 4 entraîne la création de fluor 18 à partir de l'oxygène par les réactions $^{16}O\ (^3He, n)^{18}Ne \rightarrow {}^{18}F$, $^{16}O\ (^3He, p)^{18}F$ et $^{16}O\ (\alpha, pn)^{18}F$. Cependant des réactions d'interférence, $^{27}Al\ (^3He, X)^{18}F$ et $^{27}Al\ (\alpha, X)^{18}F$, peuvent se produire à partir de l'aluminium si l'énergie des particules est trop élevée [(2), (3)]. En irradiant à une énergie suffisamment basse pour éviter les risques d'interférence, le dosage de l'oxygène par activation au moyen d'hélions 4 n'est pas précis. Par contre avec des hélions 3 d'énergie comprise entre 8 et 12 MeV, il est possible à la fois d'éviter l'interférence de l'aluminium et de doser l'oxygène avec une bonne précision. La limite de sensibilité expérimentale, obtenue avec un échantillon d'aluminium purifié par « fusion de zone » à partir d'un métal préparé par électrolyse en milieu organique est de $0,05.10^{-6}$.

L'irradiation au moyen de photons γ entraîne la création d'oxygène 15 par la réaction $^{16}O\ (\gamma, n)^{15}O$. L'oxygène 15 a une période de 2,0 mn et comme de nombreuses impuretés de l'aluminium donnent, pendant l'irradiation, des isotopes de période voisine, une séparation chimique de l'oxygène doit être faite. Un décapage grossier suivi d'une séparation de l'oxygène par fusion réductrice en creuset de graphite demande environ 6 mn et la limite expérimentale de sensibilité est de $0,3.10^{-6}$.

Le tableau présente les résultats obtenus lors de l'analyse de l'oxygène dans un échantillon d'aluminium de double électrolyse sélectionné. Les énergies ont été choisies de façon à réduire les réactions d'interférences (4) qui pourraient fausser le dosage. Les intensités de faisceau sont celles dont nous avons pu effectivement disposer. Seuls les hélions 3 ont permis de déterminer la très faible teneur en oxygène de cette catégorie d'aluminium. Nous avons également analysé des échantillons d'aluminium de première électrolyse qui contiennent $0,5.10^{-6}$ d'oxygène. Cette teneur

tombe à $0,2.10^{-6}$ dans un aluminium de double électrolyse et à $0,15.10^{-6}$ dans le même métal raffiné par « zone fondue ».

A ces teneurs, l'influence de l'oxygène absorbé à la surface des échantillons d'aluminium est telle que seule la méthode d'activation au moyen de particules chargées permet de s'affranchir des contaminations de surface et peut donner la véritable teneur dans la masse des échantillons.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) B. VIALATTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 347.
(2) P. ALBERT, Mme M. DEYRIS et G. REVEL, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1774.
(3) Mme M. DEYRIS et P. ALBERT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1675.
(4) C. ENGELMANN, *J. Radioanal. Chem.*, 6, 1970, p. 399.

C. N. R. S.,
Laboratoire d'Analyse par Activation
« Pierre Sue »,
C. E. N.-Saclay,
Bât. 37, B. P. nº 2,
91190 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Sels du cation chloropentapyridazine-iridium (III).* Note (*) de Mlle **Fernande Larèze**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation du chlorure de chloropentapyridazineiridium (III) par réaction de la pyridazine avec $IrCl_6^{3-}$, $IrH_2OCl_5^{2-}$, $Irpyd_2Cl_4^-$ *cis* et *trans*, $Irpyd_3Cl_3$-1.2.3 et 1.2.6. Transformation de $Irpy_2Cl_4^-$ *cis*, $Irpy_3Cl_3$-1.2.3 et 1.2.6 en $Irpy_4Cl_2^+$ (surtout *trans*); mise en évidence de l'isomérisation de $Irpy_4Cl_2^+$ *cis* en *trans*.

Les chélates métalliques comportant trois coordinats bidentates, comme la bipyridine-2.2′ (bipy) et la phénanthroline-1.10 (phén), se forment assez facilement, par exemple, pour l'iridium, $Irbipy_3^{3+}$ (1) et $Irphén_3^{3+}$ (2). Par contre, il ne semble pas que l'on connaisse des complexes à six, ou même à cinq, coordinats hétérocycliques monodentates, comme la pyridine (py). Quelques composés tétrasubstitués de l'iridium ont été décrits : $Irpy_4Cl_2^+$ (3), $Irpic_4Cl_2^+$ [(4); pic = méthyl-3 pyridine], $Irpyr_4Cl_2^+$ [(5); pyr = pyrazine].

On a supposé, dans le cas semblable du rhodium, que c'est un encombrement stérique qui empêche la coordination complète du métal par la pyridine (6).

La pyridazine (pyd) présente vraisemblablement un encombrement moindre que la pyridine, un azote occupant la place d'un groupe CH. Effectivement, les complexes précédemment obtenus, di- et tripyridazinés (7), et même l'hexachloroiridate (III), peuvent être transformés en complexe $Irpyd_5Cl^{2+}$, à condition d'utiliser l'éthanol comme catalyseur (3). Toutefois, il est impossible d'isoler, et même d'entrevoir, le ou les complexes tétrapyridazinés.

Par ailleurs, la transformation ci-dessus des complexes tripyridazinés en pentapyridaziné, d'une part, celle des complexes dipyrazinés, *cis* et *trans*, et tripyraziné en tétrapyraziné (5), d'autre part, m'ont incitée à étudier les réactions analogues du dipyridiné *cis* et des tripyridinés; ces corps conduisent bien aux tétrapyridinés (l'isomère *trans* étant prépondérant). On peut toutefois signaler que de très petites proportions de tétrapyridiné impur avaient été obtenues à partir du dipyridiné *cis* [(3a), (8)].

Ces réactions constituent, avec les précédentes (5), les premiers exemples de ce type, les complexes disubstitués *cis* et trisubstitués étant généralement peu réactifs.

1. Cation chloropentapyridazineiridium (III). — Le chlorure de ce cation est préparé avec les complexes pyridazinés connus (7), par des réactions en tube scellé à 180°, en présence d'éthanol. On ne peut pas l'obtenir en l'absence de ce catalyseur : quelle que soit la durée du chauffage à 180°, on n'isole que les tripyridazinés.

1° *Chlorure.* — *a.* A partir de $KIrpyd_2Cl_4$ *cis* : Ce corps, obtenu en proportions plus importantes que son isomère *trans* [7], est la meilleure matière première. De nombreux essais effectués, soit pendant des durées plus courtes que celle de la technique ci-dessous, soit à des températures inférieures à 180° (160°, 125°), produisent des mélanges. On y met, éventuellement, en évidence le dipyridaziné, ou on en isole des proportions variables de tripyridazinés, ou du pentapyridaziné impur. Au cours du traitement, les solutions aqueuses sont de couleurs jaunes plus profondes que celles qui sont observées à 180°. Ces colorations peuvent suggérer la présence de tétrapyridazinés [les ions $Irpy_4Cl_2^+$ sont jaunes [3a]]; toutefois, les réactifs de précipitation (iodure, perchlorate, picrate) sont sans action.

La réaction est réalisée avec 0,2 g de dipyridaziné *cis* dissous à chaud dans 1 cm^3 d'eau; après refroidissement, addition de 0,2 cm^3 de pyridazine et 0,05 cm^3 d'éthanol, on chauffe pendant quelques minutes dans l'eau bouillante, puis à l'étuve à 180° pendant 75 mn. Après évaporation à sec, le produit brut, résineux et de couleur beige foncé, est trituré avec de la propanone et lavé plusieurs fois par centrifugation avec ce même solvant, puis avec de l'éthanol absolu jusqu'à décoloration à peu près complète. Des dernières liqueurs de lavage, peu colorées, on précipite le perchlorate ou le picrate (*voir* ci-dessous). Le corps ainsi lavé est dissous dans l'eau chaude (2 gouttes pour 0,1 g), et l'addition d'éthanol (concentration finale en éthanol supérieure à 95 %) fait précipiter KCl, qui est éliminé par centrifugation. Après évaporation à sec, redissolution dans l'eau et addition de butanol tertiaire jusqu'à cristallisation, on essore, puis on lave au mélange butanol tertiaire 90 %, eau 10 %, et enfin à la propanone. Rdt 36 % en chlorure plus 7 % en perchlorate.

Toutes les opérations doivent être effectuées à l'obscurité, particulièrement les évaporations, le composé étant très sensible à la lumière (*voir* ci-dessous).

Aiguilles ou rectangles blanc ivoire; très soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'éthanol (2 ‰ environ), très peu soluble dans le chloroforme et la propanone.

$Irpyd_5ClCl_2 . 4 H_2O$: calculé %, C 31,15; H 3,66; Cl 13,80; N 18,16; trouvé %, C 31,0, 30,71; H 3,41, 3,24; Cl 13,78, 14,07; N 18,19, 18,09.

Le composé est stable à la chaleur; en solution aqueuse, chauffé pendant plusieurs heures à 100°, il reste inaltéré. A l'état solide, il est stable à la lumière, mais ses solutions, particulièrement dans l'éthanol, jaunissent rapidement à la lumière solaire, même diffuse. Une irradiation avec des lampes à incandescence (3 kW, 5 h) donne, après évaporation, une résine jaune foncé, dont on n'a isolé aucune substance définie. Une fraction est soluble dans le chloroforme (lequel peut être utilisé pour laver le pentapyridaziné légèrement altéré par la lumière); elle ne précipite pas à l'acide perchlorique (*voir* ci-dessous). Une autre fraction, également résineuse, insoluble dans le chloroforme, contient du composé pentapyridaziné.

b. A partir de $KIrpyd_2Cl_4$ *trans* : La préparation est analogue, mais le sel *trans* étant moins soluble que son isomère *cis*, on utilise, pour 0,2 g, 4 cm^3 d'eau, 0,2 cm^3 de pyridazine, 0,2 cm^3 d'éthanol, et on chauffe plus longtemps à 180° (2 h); le produit brut est plus résineux; Rdt 15 % en chlorure plus 13 % en perchlorate.

Comme ci-dessus, pour des durées plus courtes, on n'isole, en plus du pentapyridaziné, que des proportions variables de tripyridazinés.

c. A partir de $Irpyd_3Cl_3$-1.2.3 et 1.2.6 : Ces composés, très peu solubles, doivent être pulvérisés finement; on emploie deux fois plus d'eau et d'éthanol que dans le cas du complexe dipyridaziné *trans* et, en cours de chauffage à 180° (90 mn), il est nécessaire d'agiter de temps à autre pour les dissoudre. Rdt 25 %.

Dans des conditions plus douces, on ne peut isoler que les tripyridazinés et le pentapyridaziné.

d. A partir de $K_2IrH_2OCl_5$ ou K_3IrCl_6 : Comparativement à la préparation faite avec le dipyridaziné *cis*, il faut le double de pyridazine et un chauffage de 2 h. Le produit brut est plus résineux que les précédents et le rendement n'est que de 7 % en chlorure plus 9 % en picrate.

2° *Picrate*. — Précipitation par un léger excès d'acide picrique et lavages avec peu d'eau. Rdt 86 %.

Aiguilles agglomérées en forme d'oursins; soluble dans la propanone.

$Irpyd_5Cl\,[C_6H_2O\,(NO_2)_3]_2$: calculé %, C 35,45, H 2,23; Cl 3,27; N 20,67; trouvé %, C 35,49; H 2,29; Cl 3,47; N 20,89.

3° *Perchlorate*. — Addition de $HClO_4$ à 70 % à une solution concentrée de $Irpyd_5ClCl_2$; un grand excès de réactif le redissout. Le produit est lavé à l'éthanol puis à l'éther. Rdt 89 %.

Longs bâtonnets blancs; très peu soluble dans l'eau.

$Irpyd_5Cl\,(ClO_4)_2$: calculé %, C 29,05; H 2,44; Cl 12,86; N 16,93; trouvé %, C 28,94, 28,88; H 2,59, 2,30; Cl 12,07, 11,97; N 17,09, 17,29.

Le nitrate n'est pas obtenu à l'état pur, malgré plusieurs traitements avec HNO_3 et évaporation à sec. Il en est de même de l'iodure, assez soluble, que l'on ne peut pas séparer de l'excès de KI. Enfin, le pentapyridaziné ne précipite pas avec $IrCl_6^{3-}$, $IrpydCl_5^{2-}$ et $Irpyd_2Cl_4^-$, contrairement au tétrapyridiné *trans* [3a].

2. Cations dichlorotétrapyridineiridium (III). — Ces complexes avaient été préparés principalement en utilisant $KIrpy_2Cl_4$ *trans* [3a], $Irpy_2H_2OCl_3$ *cis* et *trans* [3b], M_3IrCl_6 et M_2IrCl_6 [9]; dans tous les cas, l'isomère *trans* était prépondérant.

On réussit à obtenir des mélanges très riches en $Irpy_4Cl_2Cl$ *trans* au départ de $Irpy_3Cl_3$-1.2.3 et 1.2.6 et de $KIrpy_2Cl_4$ *cis*. Les proportions approximatives des deux isomères sont déterminées par spectrographie dans le très proche ultraviolet et le visible :

trans : λ_{min} 384 nm (ε 22), λ_{max} 409 nm (ε 27) [404 nm (ε 25) [10]; 410 nm (ε 24) [11]];

cis : pas de maximum dans le visible; à 384 nm (ε 62 environ); à 409 nm (ε 31).

1° *A partir de* $Irpy_3Cl_3$. — *a*. $Irpy_3Cl_3$ 1.2.6 : lorsque la réaction est incomplète, il se forme des mélanges des deux tétrapyridinés; par exemple, le chauffage à 150° pendant 70 mn (avec agitation intermittente) de 50 mg de tripyridiné-1.2.6 pulvérisé avec 0,25 cm^3 de pyridine, 1 cm^3 d'eau et 0,1 cm^3 d'éthanol, conduit, à côté d'un peu de tripyridiné inaltéré, à 33 mg (Rdt 50 %) d'un mélange contenant environ 85 % d'isomère *trans*.

Si la réaction est plus complète on n'isole que l'isomère *trans* presque pur : 0,2 g de tripyridiné-1.2.6, 2 cm^3 de pyridine, 6 cm^3 d'eau et 0,6 cm^3 d'éthanol, par chauffage à 180° pendant 1 h, donnent 0,23 g (Rdt 87 %) de tétrapyridiné *trans*.

b. $Irpy_3Cl_3$-1.2.3 : Dans des conditions comparables aux précédentes, le rendement est un peu plus faible : 0,2 g de tripyridiné-1.2.3 donne 0,17 g (Rdt 64 %) de tétrapyridiné *trans*.

2° *A partir de* $KIrpy_2Cl_4$ *cis*. — Pour 0,5 g de complexe on obtient 0,59 g de tétrapyridiné *trans* et 0,07 g d'un mélange brut contenant environ 85 % de *trans* (Rdt à peu près quantitatif; environ 1,5 % de *cis*).

3. *Isomérisation du tétrapyridiné* cis. — Dans les conditions opératoires précédentes, l'isomère *cis* est en grande partie transformé en *trans*. Ainsi, 0,2 g de $Irpy_4Cl_2Cl$ *cis*, chauffé pendant 1 h à 180° avec 0,7 cm^3 de pyridine, 2 cm^3 d'eau et 0,2 cm^3 d'éthanol, donne 55 mg d'isomère *trans* et 72 mg d'un mélange lavé contenant 90 % de *trans* (Rdt globaux : 60 % en *trans* et 3 % en *cis*).

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) B. Martin et G. M. Waind, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 169; *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 4284.

(2) B. Chiswell et S. E. Livingstone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 47.

(3) M. Delépine et Mlle F. Larèze : (*a*) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3912; (*b*) 257, 1963, p. 3772.

(4) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2106; 259, 1964, p. 3789.

(5) Mlle F. Larèze, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1243.

(6) R. D. Gillard et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1224.

(7) Mlles F. Larèze et L. Seragh, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 313; des préparations récentes donnent 55 % de dipyridaziné *cis* et 20 % de *trans*.

(8) M. Delépine, *Ann. Chim.*, (9), 19, 1923, p. 172.

(9) R. D. Gillard et B. T. Heaton, *Chem. Commun*, 1968, p. 75.

(10) C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.*, 11, 1957, p. 151.

(11) R. D. Gillard et B. T. Heaton, *J. Chem. Soc.* (A), 1969, p. 451.

Université de Paris VI
et Laboratoire de Chimie organique
des Hormones,
Collège de France,
11, *place Marcelin-Berthelot,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Transition magnétique du 1er ordre dans* $SnMn_3C$. Note (*) de Mme **Eliane Fruchart**, MM. **Gérard Lorthioir** et **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

La perowskite $SnMn_3C$ a été préparée. Cubique à toute température elle présente à 292 K une transition du premier ordre qui s'accompagne d'une variation brutale du paramètre et d'une discontinuité dans les propriétés magnétiques.

Asanuma [1] a étudié du point de vue cristallographique et magnétique différents termes de la solution solide $(Sn_{1-x}Mn_x)\, Mn_3C$ $(0,1 \leqq x \leqq 0,5)$: ces phases cubiques sont de structure perowskite. Nous avons préparé et étudié la phase $SnMn_3C$ dont les caractéristiques n'ont jamais été mentionnées, caractéristiques que nous comparons à celles déduites par extrapolation des résultats de Asanuma.

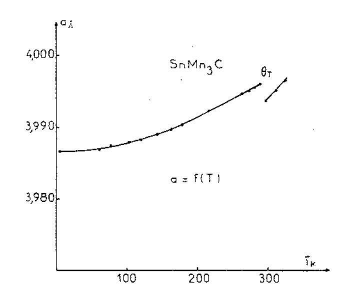


Fig. 1. — Variation du paramètre a avec la température.

$SnMn_3C$ s'obtient par diffusion dans l'état solide des trois éléments pris sous forme divisée. Le traitement thermique a lieu entre 600 et 700°C. Plusieurs recuits entrecoupés de broyages sont nécessaires pour obtenir une réaction totale.

La structure de $SnMn_3C$ est cubique à toute température dans la zone étudiée (4,2-325 K). Le paramètre cristallin vaut $3,986_6$ Å à 4,2 K; il croît régulièrement (*fig.* 1) quand la température s'élève. Vers 292 K, il subit une brutale discontinuité caractéristique d'une transition du premier ordre : sa valeur passe de $3,996_0$ à $3,993_3$ Å. Cette transformation qui s'étale sur 6 degrés est réversible avec une faible hystérèse (2 degrés.)

Étude magnétique. — *a. Evolution thermique de l'aimantation.* — A basse température $SnMn_3C$ présente une aimantation spontanée. L'aimantation à saturation mesurée à 20,4 K est de 1,26 μB par groupement moléculaire $SnMn_3C$. A $\theta_T = 292$ K le composé devient brusquement paramagnétique (*fig.* 2). La chute d'aimantation brutale correspond à la transition du 1er ordre et non à un point de Curie.

b. Variation thermique de la susceptibilité magnétique. — A haute température la courbe représentant la variation de $1/\chi = f(T)$ est une droite : la constante de Curie moléculaire serait de 8,69 (en négligeant les termes constants de diamagnétisme et de paramagnétisme indépendant de la température). Le point de Curie paramagnétique se situerait dans ces

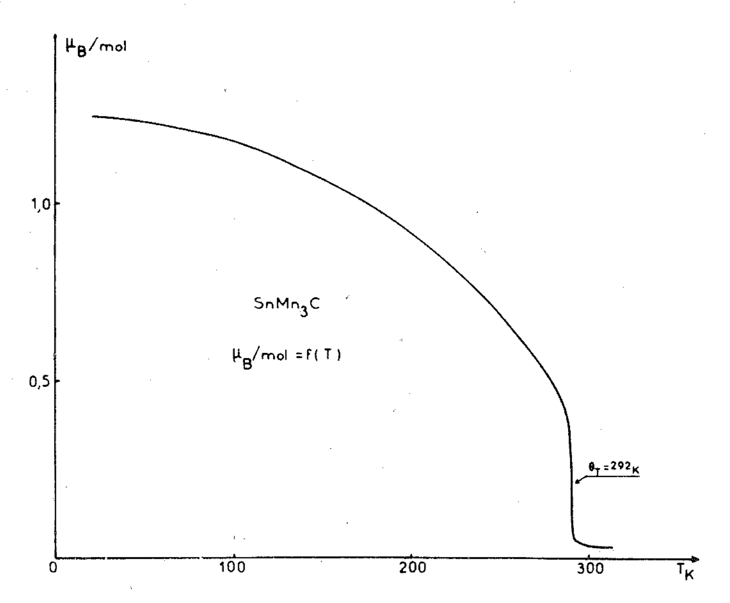


Fig. 2. — Variation de l'aimantation en fonction de la température. H = 26 600 Oe

conditions à $\theta_P = -1023$ K. La courbe $\chi^{-1} = f(T)$ s'incurve à l'approche de la transition θ_T où elle subit une brusque discontinuité (*fig.* 3). En tenant compte de cette courbure, une extrapolation de la courbe χ^{-1} conduit à un point de Curie paramagnétique situé vers + 100 K.

Discussion. — Les caractéristiques que nous avons déterminé pour $SnMn_3C$ (moment à saturation 1,26 μ_B, paramètre cristallin 3,996 Å) divergent notablement des valeurs extrapolées obtenues à partir des mesures d'Asanuma : 2,05 μ_B et 3,980 Å. Le fait qu'Asanuma ne signale pas de transition magnétique du 1er ordre peut signifier que la transition de $SnMn_3C$ est très sensible aux écarts de composition ou qu'il existe un gradient de composition dans les échantillons. La divergence sur la valeur du paramètre cristallin semble dénoter un écart de composition non négligeable. Rappelons l'exemple de la transition du premier ordre AF ⇌ Ferro de $GaMn_3C$ qui disparaît dès qu'existe un déficit en carbone de 5 % [2].

Les résultats de diffraction neutronique de Mn_4N ($Mn^IMn_3^{II}N$) et l'évolution des propriétés magnétiques des solutions solides $Mn^IMn_3^{II}(N_{1-x}C_x)$, en particulier la présence de points de compensation [3], ont établi sans

ambiguïté la structure ferrimagnétique de ces phases : le moment du manganèse Mn^{I} situé aux sommets de la maille cubique reste sensiblement constant et voisin de 3,9 μ_B. Il est nettement supérieur au moment de Mn^{II} qui est de l'ordre de 0,9 μ_B dans Mn_4N et de 1,3 μ_B dans $Mn^{I}Mn_3^{II}C$ ou

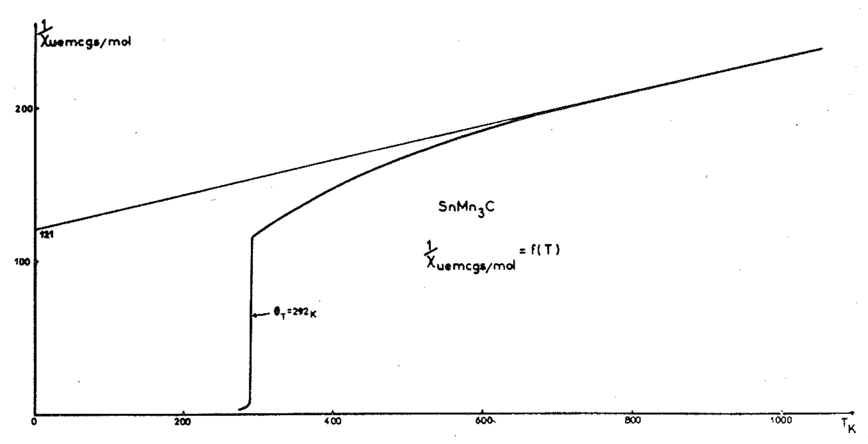


Fig. 3. — Variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température.

$GaMn_3^{II}C$ ([4]). La valeur de $Mn^{I} = 0,85\ \mu_B$ déduite par Asanuma de la variation du moment magnétique est très surprenante comparée à la valeur de Mn^{I} dans Mn_4N ou Mn_4C.

En fait de récents résultats de diffraction neutronique montrent que la structure magnétique de $SnMn_3C$ n'est pas colinéaire ([5]). Il intervient très probablement des changements de structure magnétique dans la solution solide $(Sn_{1-x}Mn_x)\ Mn_3C$ qu'il importe de préciser par une étude complémentaire.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) M. ASANUMA, *J. Phys. Soc.*, 15, 1960, p. 1136.
(2) J. P. BOUCHAUD et R. FRUCHART, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 458.
(3) J. P. BOUCHAUD et R. FRUCHART, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1579.
(4) J. P. BOUCHAUD, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 81.
(5) E. F. BERTAUT et coll., *A. I. P. Conference Proceeding Magnetism and Magnetic Materials*, 1971; D. FRUCHART, E. F. BERTAUT et Mme E. FRUCHART (à paraître).

C. E. C. M.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94400 *Vitry-sur-Seine*,
Val-de-Marne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale du sulfure* U_3S_5. Note (*) de

MM. **Michel Potel**, **Robert Brochu**, **Jean Padiou** et **Daniel Grandjean**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le sulfure U_3S_5 cristallise dans le système orthorhombique : $a = 7{,}42$ Å (1), $b = 8{,}110$ Å (5), $c = 11{,}74$ Å (1), avec quatre motifs par maille. Le groupe spatial le plus probable est P *c m n*. L'affinement des positions atomiques, effectué sur 1184 réflexions indépendantes, conduit à un facteur R = 0,052. Il existe deux types d'uranium avec des environnements distincts; les distances moyennes U—S sont respectivement de 2,928 Å en coordinence 8, et 2,747 Å en coordinence 7.

Les chalcogénures d'uranium U_3X_5 (X = S, Se), pourtant connus depuis une quinzaine d'années [(1), (2)], n'avaient fait l'objet, jusqu'alors, que d'études cristallographiques partielles [(1) à (5)]. Nous avons entrepris l'étude structurale du sulfure U_3S_5 et tout récemment, nous avons eu connaissance de la structure du séléniure U_3Se_5, déterminée par P. T. Moseley, D. Brown et B. Whittaker (6).

Dans la préparation de U_3S_5 par décomposition thermique de $US_2\beta$, sous vide secondaire, à 1550°C, on obtient de petits monocristaux qui ont permis une détermination de la maille cristallographique de ce composé (1). Nous avons pu obtenir des monocristaux de U_3S_5 de taille plus importante par la méthode de transport en phase gazeuse en utilisant l'iode comme agent de transport. Un mélange de composition : U (pulvérulent) + 3 US_2 est traité pendant une semaine, en tube scellé de silice, dans un gradient de température allant de 900 à 850°C, sur une longueur de 10 cm. Dans ces conditions, nous préparons des cristaux de U_3S_5 de l'ordre du demi-millimètre, mais souvent maclés.

Les caractères cristallographiques sont les suivants :

— groupe de Laüe : *m m m*;

— maille orthorhombique, avec les paramètres :

$$a = 7{,}42 \text{ Å (1)}, \qquad b = 8{,}110 \text{ Å (5)}, \qquad c = 11{,}74 \text{ Å (1)}.$$

Les conditions d'extinction systématiques relevées : $0kl$, $l = 2n + 1$; $hk0$, $h + k = 2n + 1$, sont compatibles avec les groupes spatiaux P *c m n* ou P $c\,2_1\,n$.

Il existe quatre motifs par maille : $d_{calc} = 8{,}22$; $d_{obs} = 8{,}16$.

Les intensités diffractées par un monocristal préalablement taillé en sphère de 0,18 mm de diamètre ont été mesurées sur un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3 (λ MoK_α = 0,7107 Å), et corrigées de l'absorption, avec un coefficient linéaire d'absorption : $\mu = 880$ cm^{-1}.

Les coordonnées atomiques déterminées selon la méthode de l'atome lourd, ainsi que les facteurs de température anisotropes, ont été affinés à l'aide du programme SFLS-5 (7), pour 1184 réflexions indépendantes, jusqu'à une valeur de R = 0,052, dans le groupe P *c m n*. L'affinement,

TABLEAU I

	U_1 (8 *d*)	U_2 (4 *c*)	S_1 (8 *d*)	S_2 (4 *c*)	S_3 (4 *c*)	S_4 (4 *c*)
x/a...	0,47085 (6)	0,92598 (9)	0,16774 (4)	0,1664 (6)	0,5410 (6)	0,8053 (6)
y/b...	0,00098 (8)	0,25	0,4576 (4)	0,25	0,25	0,25
z/c....	0,32372 (4)	0,49059 (7)	0,5939 (3)	0,3107 (5)	0,4977 (5)	0,7167 (5)
β_{11}...	0,00320 (6)	0,00235 (8)	0,0028 (4)	0,0029 (6)	0,0036 (7)	0,0028 (6)
β_{22}...	0,00178 (5)	0,00113 (7)	0,0018 (4)	0,0022 (6)	0,0022 (5)	0,0020 (6)
β_{33}...	0,00171 (4)	0,00156 (5)	0,0020 (3)	0,0015 (4)	0,0014 (4)	0,0016 (4)
β_{12}...	—0,00039 (6)	0	—0,0001 (3)	0	0	0
β_{13}...	—0,00027 (3)	0,00006 (5)	—0,0005 (2)	0,0003 (3)	—0,0001 (4)	—0,0002 (3)
β_{23}...	0,00018 (4)	0	0,0001 (2)	0	0	0

TABLEAU II

U (1)—S (12).......	2,906 Å (3)	S (11)—S (15).......	3,395 Å (4)
U (1)—S (21).......	3,033 Å (3)	S (11)—S (17).......	3,368 Å (4)
U (1)—S (42).......	2,901 Å (3)	S (11)—S (21).......	3,726 Å (6)
U (1)—S (33).......	2,923 Å (3)	S (13)—S (21).......	3,608 Å (4)
U (1)—S (24).......	2,948 Å (3)	S (12)—S (21).......	3,290 Å (5)
U (1)—S (31).......	2,919 Å (3)	S (13)—S (24).......	3,290 Å (5)
U (1)—S (43).......	2,927 Å (3)	S (13)—S (31).......	3,383 Å (4)
U (1)—S (13).......	2,872 Å (3)	S (13)—S (33).......	3,432 Å (4)
U (2)—S (21).......	2,764 Å (5)	S (11)—S (41).......	3,484 Å (5)
U (2)—S (31).......	2,856 Å (4)	S (12)—S (43).......	3,407 Å (5)
U (2)—S (41).......	2,801 Å (5)	S (21)—S (31).......	3,542 Å (6)
U (2)—S (17).......	2,743 Å (3)	S (24)—S (33).......	3,976 Å (7)
U (2)—S (11).......	2,743 Å (3)	S (24)—S (43).......	3,653 Å (6)
U (2)—S (13).......	2,662 Å (3)	S (21)—S (43).......	4,073 Å (0)
U (2)—S (15).......	2,662 Å (3)	S (31)—S (41).......	3,232 Å (7)
U (2)—U (1).......	4,467 Å (0)	S (31)—S (42).......	3,490 Å (7)
U (2)—U (1).......	4,395 Å (0)	S (31)—S (33).......	4,101 Å (0)
U (2)—U (1).......	4,226 Å (0)		
U (2)—U (1).......	4,190 Å (0)		
U (1)—U (1).......	4,160 Å (0)		
U (1)—U (1).......	4,093 Å (0)		
U (1)—U (1).......	4,039 Å (0)		

dans le groupe P *c* 2_1 *n* n'étant pas significativement différent, la structure est donc décrite dans le groupe spatial P *c m n*.

Le tableau I donne les positions atomiques et les facteurs de température anisotropes, le tableau II les distances interatomiques principales. Les atomes sont affectés d'un second indice pour les différencier dans les positions équivalentes.

Dans cette structure, qui s'apparente, par la coordinence et la géométrie des sites cationiques, à celle du sulfure La_2S_3 [8], on distingue deux types d'environnement différents des atomes d'uranium :

— L'atome U_1, en position 8 *d*, possède la coordinence 8. Il est situé au centre d'un prisme à base triangulaire déformé dont les sommets sont occupés par des atomes de soufre, et lié également à deux atomes de soufre

situés au-dessus du centre de deux faces du prisme (*fig.* 1). Les distances U_1—S, comprises entre 2,872 et 3,033 Å, ont une longueur moyenne de 2,928 Å.

— L'atome U_2, en position 4 *c*, possède la coordinence 7. Placé dans le plan $y = 1/4$ ou $y = 3/4$, il est lié à trois atomes de soufre se trouvant dans ce plan, et à quatre atomes de soufre situés dans un plan perpendiculaire au premier (*fig.* 2). Les distances U_2—S, comprises entre 2,662 et 2,856 Å, ont une longueur moyenne de 2,747 Å.

L'existence de deux sites cristallographiques distincts semble montrer la présence d'un uranium (IV) (4 *c*) et de deux uraniums (III) (8 *d*), en

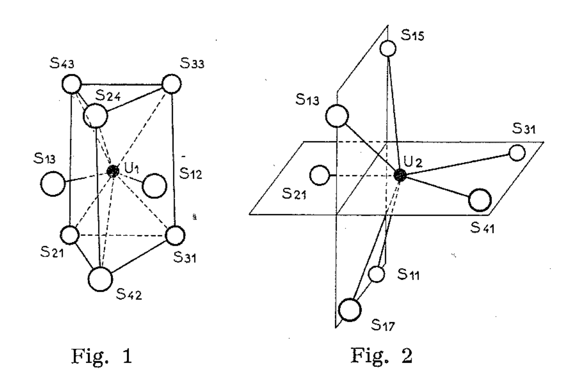


Fig. 1 Fig. 2

bon accord avec la différence des distances moyennes U—S dans ces deux sites.

Nos résultats, comparés à ceux de P. T. Moseley et coll. ([6]), prouvent que le sulfure U_3S_5 et le séléniure U_3Se_5 sont isostructuraux.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

([1]) M. Picon et J. Flahaut, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 772.
([2]) P. Khodadad, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 133.
([3]) F. Gronvold, H. Haraldsen, T. Thurmann-Moe et T. Tufte, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 2117.
([4]) S. P. Morozov, G. M. Zhuldybina, A. A. Eliseev, U. K. Slovyanskika et G. V. Ellert, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16, n° 7, 1971.
([5]) A. Mazurier et P. Khodadad, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4058.
([6]) P. T. Moseley, D. Brown et B. Whittaker, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 1816.
([7]) C. T. Prewitt, *Fortran IV Full Matrix Crystall*, Least Squares Program, SF-LS-5, 1966.
([8]) P. Besançon et P. Laruelle, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969.

Laboratoire de Chimie minérale B,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Cristallochimie,
U. E. R.
« Structure et Propriétés de la Matière »,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes,*
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Anions dinucléaires du molybdène VI et du tungstène VI avec les coordinats « fluoro » et « oxalato ».* Note (*) de

MM. **Jean-Yves Calves, René Kergoat** et **Jacques-Émile Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Un groupement oxalate tétradenté et une forme dinucléaire sont proposés pour deux nouveaux composés $[N(C_2H_5)_4]_2[M_2O_4F_4(C_2O_4)]$ avec M = Mo et W. Les atomes d'oxygène sont en *cis* par rapport à M. En RMN du fluor, un seul pic est décelé dans le nitrométhane et l'acétonitrile.

Le coordinat « oxalato » se comporte le plus souvent comme chélate. Les liaisons avec un ion métallique se font par l'intermédiaire de deux atomes d'oxygène en position *cis* par rapport à la liaison C=C, les deux autres atomes étant libres. L'existence d'un double pont oxygène Mo—O—Mo et la complexation de l'ion oxalate sous forme de coordinat bidentate ont été montrées dans la structure cristalline de

$$K_2[(MoO_2(C_2O_4)(H_2O))_2O]$$ [1].

Les deux liaisons C—O proches du molybdène perdent leur caractère de multiplicité et s'allongent par rapport aux deux liaisons carbonyle opposées. Elles ont été évaluées respectivement à 1,27 et 1,17 Å.

La forme tétradentate de $C_2O_4^{-2}$ a été mise en évidence par diffraction X dans quelques composés du ruthénium [2], du cuivre [3] et du titane [4], mais elle est plus rarement rencontrée. Les quatre liaisons carbonyle sont alors proches les unes des autres et égales à 1,24 Å.

En choisissant de faire réagir dans certaines conditions l'acide oxalique sur des oxofluorocomplexes du molybdène VI et du tungstène VI on a entrepris de substituer une partie des atomes de fluor par le coordinat $C_2O_4^{2-}$ et de déterminer si possible son mode de complexation sur l'ion métallique. Pour ce faire, on a mélangé à température ambiante, des solutions alcooliques de dioxofluoromolybdate ou tungstate et d'acide oxalique. Le cation tétraéthylammonium se prête très facilement à ce genre de manipulation à cause de la grande solubilité des sels.

Les résultats de l'analyse centésimale des solides cristallins blancs précipités au bout d'1 h environ après le mélange précédent révèlent la présence d'un groupement oxalate pour deux atomes de molybdène ou de tungstène. Ces composés peuvent être formulés

$$[(C_2H_5)_4N]_2[M_2O_4F_4(C_2O_4)] \quad (M = Mo \text{ ou } W).$$

Les résultats analytiques trouvés sont les suivants. Entre parenthèses, on a indiqué le pourcentage théorique prévu pour de telles formules.

Composé I (avec Mo) : Mo 28,4 (28,2); C 32,24 (31,77); H 5,95 (5,93); N 4,17 (4,11); F 11,43 (11,09).

Composé II (avec W) : W 41,90 (42,94); C 26,82 (25,25); H 4,30 (4,71); N 3,67 (3,27); F 8,17 (9,09).

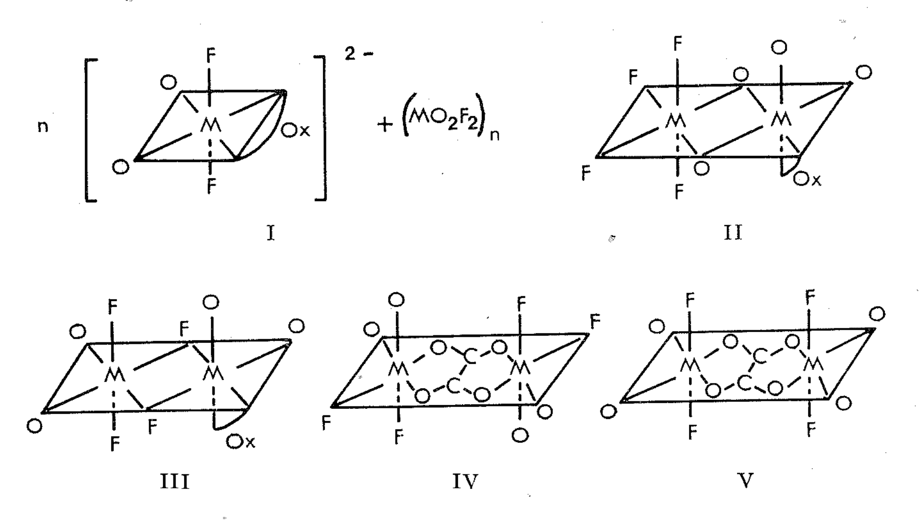
Les valeurs de la conductivité molaire Λ (tableau I) sont compatibles avec la présence d'électrolytes (bis-1) : 2 en solution.

TABLEAU I

Mesures conductimétriques ($t = 20°C$, $C = 10^{-3}$ M)

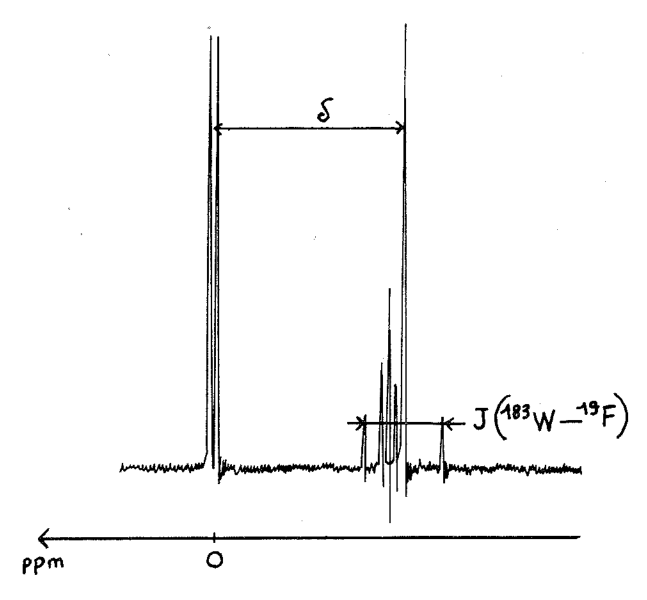
Composé	Λ dans CH_3CN (Ω^{-1}.mole^{-1}.cm^2)	Λ dans $C_6H_5NO_2$ (Ω^{-1}.mole^{-1}.cm^2)
$[(C_2H_5)_4N]_2[Mo_2O_4F_4(C_2O_4)]$	300	55
$[(C_2H_5)_4N]_2[W_2O_4F_4(C_2O_4)]$	340	65

La présence sur les spectres infrarouges des oxalatocomplexes de deux bandes intenses et bien séparées, 955 et 924 cm^{-1} pour le molybdène, 972 et 930 cm^{-1} pour le tungstène, est en faveur de groupements MO_2^{2+} de symétrie locale C_{2v}. Tenant compte de la position *cis* des atomes d'oxygène par rapport à un ion métallique et de la formule globale, plusieurs hypothèses sur la stéréochimie peuvent être proposées (schémas I à V).



On observe peu de pics attribuables à l'anion lui-même sur le spectre infrarouge. Aucun n'est indexé comme étant ν (M—O—M) aux environs de 800 cm^{-1}, ce qui permet d'éliminer les schémas I (MO_2F_2 est polynucléaire) et II. La complexation de l'oxalate sous forme de coordinat bidentate lui conférerait la symétrie locale C_{2v} pour laquelle les vibrations du type A_1 et B_1 sont actives en infrarouge. L'attribution des bandes (1653, 1351, 1310 et 802 cm^{-1} pour Mo; 1680, 1354, 1308 et 808 cm^{-1} pour W) est en faveur d'une forme symétrique pontée tétradentée entre deux ions métalliques. La forme III est donc à éliminer pour l'état solide.

Il reste à différencier les structures IV et V à l'aide de la résonance magnétique du fluor ^{19}F. Cette étude a été réalisée à diverses températures dans le nitrométhane et l'acétonitrile. L'apparition d'un pic, c'est-à-dire d'un seul type de fluor, permet de préférer une formule développée selon V en solution. Cette forme est compatible avec les spectres infrarouges



Spectre RMN ^{19}F du complexe $(Et_4N)_2[W_2O_4F_4(C_2O_4)]$
(solvant nitrométhane; $t = 25°C$; concentration : 2.10^{-2} M;
★ référence interne CF_2ClCCl_2F; Appareil « JEOL » C 60 HL à 56,4 MHz)

et RMN. A l'état solide des liaisons métal-fluor non pontées sont bien caractérisées (593 cm^{-1} avec Mo, 585 cm^{-1} avec W).

Les spectres RMN des composés du tungstène présentent en outre deux pics satellites (intensité relative : 7 %), symétriquement disposés par rapport à la résonance centrale (intensité : 86 %). Ces deux satellites proviennent du couplage spin-spin du fluor ^{19}F avec l'isotope ^{183}W du

TABLEAU II

Variations des déplacements chimiques δ du pic du fluor ^{19}F (en partie par million), *par rapport au doublet de la référence interne* CF_2ClCCl_2F *suivant la température et le solvant*

Composé	$(Et_4N)_2[Mo_2O_4F_4(C_2O_4)]$				$(Et_4N)_2[W_2O_4F_4(C_2O_4)]$			
Température (°C)	+20	0	—20	—40	+20	0	—20	—40
Nitrométhane	+8,82	+9,02	+ 9,36	+ 9,80	—4,25	—3,80	—3,25	—2,80
Acétonitrile	+9,30	+9,62	+10,06	+10,50	—4,54	—4,07	—3,48	—2,95

tungstène qui possède un moment nucléaire I égal à 1/2. La constante de couplage J ($^{183}W—^{19}F$) assez élevée (valeur moyenne 107 Hz) (*fig.*) dépend faiblement de la température et du solvant comme l'ont constaté d'autres auteurs ([5]). L'étude RMN dans des solvants différents montre l'existence de transformations. L'interprétation de ces phénomènes est en cours.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

([1]) F. A. Cotton, S. M. Morehouse et J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, 11, 1964, p. 1603.
([2]) P. T. Cheng, B. R. Loescher et S. C. Nyburg, *Inorg. Chem.*, 6, 1971, p. 1275.
([3]) J. Garaj, *Chem. Comm.*, 15, 1968, p. 904.
([4]) M. G. B. Drew, G. W. A. Fowles et D. F. Lewis, *Chem. Comm.*, 15, 1969, p. 876.
([5]) H. J. Clase, A. M. Noble et J. M. Winfield, *Spectrochim. Acta*, (A), 1969, p. 293.

Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R. des Sciences,
Université de Bretagne occidentale,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex,*
Finistère.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques composés oxygénés du titane et des alcalins* (Li, Na); *étude des binaires* M_2O-TiO_2 *dans les zones riches en oxyde alcalin.* Note (*) de Mlle **Catherine Gicquel**, MM. **Michel Mayer** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

Les équilibres entre phases condensées des binaires M_2O-TiO_2 (M = Li, Na) ont été établis pour la première fois dans les zones riches en oxyde alcalin. Les phases nouvelles identifiées sont : une variété de Li_4TiO_4 (péritexie à 1200°C), les composés Na_4TiO_4 (F 1045°C) et $Na_6Ti_2O_7$; ce dernier semble métastable à toutes les températures.

Un certain nombre de composés oxygénés du titane et des métaux alcalins sont connus; cependant aucune recherche ne semble avoir été entreprise pour des mixtes dont le rapport molaire $x\, M_2O/y\, TiO_2$ est supérieur à l'unité. Signalons toutefois quelques investigations partielles [(1), (2), (3)].

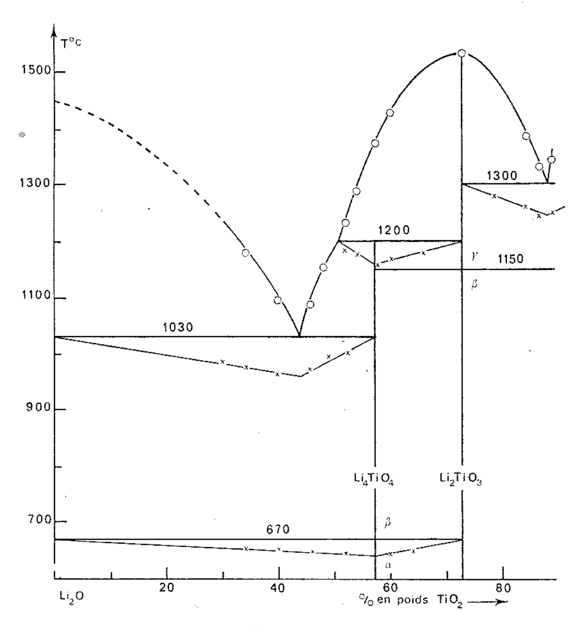


Fig. 1

Par suite du caractère agressif des mélanges, l'investigation thermique (ATD et radiocristallographie) et la synthèse des espèces doivent être réalisées en atmosphère sèche privée d'oxygène. Les mixtes sont obtenus par fusion à partir de dioxyde de titane (anatase) et d'oxyde [(4), (5)] ou de carbonate alcalin. Dans les domaines de concentration voisins des oxydes M_2O, les liquidus ont été tracés par extrapolation à partir de résultats antérieurs (5).

Si des analogies apparaissent dans les structures des titanates alcalins (Li, Na), il faut toutefois noter le nombre réduit d'espèces définies dans le cas du lithium.

Les composés M_4TiO_4. — Le titanate Li_4TiO_4 se manifeste dans le binaire (*fig.* 1) avec une péritexie à 1200°C. Un phénomène thermique important à 670°C décèle un dimorphisme :

— la variété (α) orthorhombique signalée très récemment [16] serait isotype du composé Li_4GeO_4. Le lithium et le germanium se trouvent en position tétraédrique;

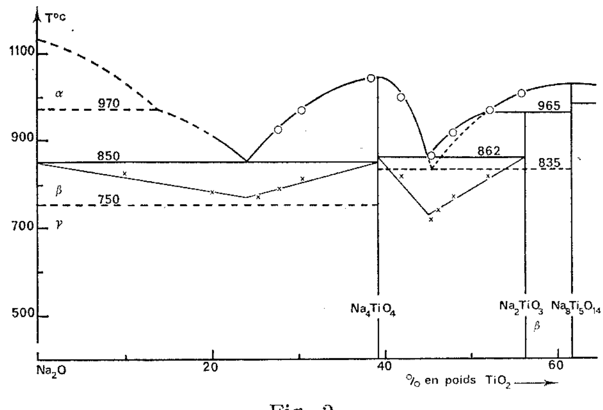


Fig. 2

— une variété (β) stable au-dessus de 670°C est nouvelle; sa structure est à rapprocher de celles données [17] pour Li_4SiO_4 et Li_4GeO_4 de symétrie monoclinique.

Le titanate Na_4TiO_4 apparaît dans les équilibres entre phases condensées (*fig.* 2). Une seule variété semble se manifester; elle conduit à un diagramme de poudre (tableau I).

Les composés $M_6Ti_2O_7$. — Seul le titanate $Na_6Ti_2O_7$ a pu être isolé par rayons X (tableau II) après un long recuit aux environs de 600°C. Il ne semble pas participer aux équilibres binaires.

Tableau I

Diagramme de poudre du composé Na_4TiO_4; d (Å) $= f(I/I_0)$:

8,26 (f); 5,90 (tf); 5,35 (m); 5,05 (F); 4,60 (mF); 4,55 (mF); 4,43 (mF); 4,12 (f); 3,88 (F); 3,61 (F); 3,32 (f); 3,22 (f); 3,19 (f); 3,15 (f); 2,78 (m); 2,745 (f); 2,710 (F); 2,675 (TF); 2,600 (f); 2,565 (f); 2,526 (f); 2,476 (f); 2,387 (TF); 2,351 (TF); 2,336 (f); 2,296 (f); 2,271 (TF); 2,252 (m); 2,182 (m); 2,120 (mf); 2,102 (tf); 2,065 (tf); 2,019 (tf); 1,990 (tf); 1,967 (tf); 1,941 (f); 1,897 (f); 1,833 (f); 1,819 (f); 1,800 (f); 1,761 (tf); 1,740 (f); 1,709 (f); 1,679 (m); 1,671 (m); 1,646 (mF); 1,617 (mF); 1,597 (f); 1,591 (f); 1,562 (tf); 1,551 (tf); 1,531 (tf).

TABLEAU II

Diagramme de poudre du composé $Na_6Ti_2O_7$; d (Å) = f (I/I₀) :

5,23 (F); 4,48 (m); 4,17 (f); 3,225 (TF); 2,905 (tf); 2,736 (f); 2,708 (f); 2,601 (f); 2,509 (f); 2,249 (f); 2,202 (F); 2,106 (ttf); 2,088 (ttf); 2,065 (ttf); 2,056 (ttf); 1,892 (f); 1,865 (m); 1,861 (m); 1,819 (f); 1,755 (f); 1,715 (tf); 1,629 (ttf); 1,615 (f); 1,558 (f); 1,532 (f); 1,514 (f); 1,493 (f); 1,474 (f); 1,455 (m); 1,390 (m); 1,380 (tf); 1,362 (m); 1,354 (f); 1,336 (tf); 1,299 (f).

LES COMPOSÉS M_2TiO_3. — Le titanate Li_2TiO_3 a été l'objet de nombreuses études pas toujours concordantes [(6) à (11)]. L'investigation thermique a permis de situer une transformation allotropique à 1150°C et une fusion à 1535 ± 10°C.

— la variété (β) monoclinique décrite par ailleurs [(10), (11)] est stable en-dessous de 1150°C;

— une variété nouvelle (γ) stable aux températures élevées a pu être isolée. Une étude sur monocristal est en cours;

— la variété (α) cubique isolée par synthèse hydrothermale à 300°C est entièrement métastable. Elle présente une structure de type NaCl à répartition cationique désordonnée (a = 4,1355 Å); elle est mentionnée par ailleurs [(6), (7)].

Le titanate Na_2TiO_3 signalé dans une Note antérieure (3) se décompose à 965°C (*fig.* 2). Les formes allotropiques rencontrées recoupent, en partie, celles observées pour le lithium :

— la variété stable, de symétrie inconnue [(3), (8), (12), (13), (14)] se manifeste dans le binaire;

— la variété cubique (15) est isotype de Li_2TiO_3, avec un paramètre a = 4,50 Å. Isolée par trempe brutale du liquide ou synthèse hydrothermale, cette variété se transforme irréversiblement en la variété précédente.

Les différents équilibres invariants sont rassemblés ci-dessous :

Invariants	Température (°C)	Équilibres (composition % poids TiO_2)	
Eutectique	1030	$Li_2O + Li_4TiO_4$	⇌ liq. 44 %
Allotropie	670	Li_4TiO_4 (α)	⇌ Li_4TiO_4 (β)
Péritectique	1200	Li_4TiO_4 (β)	⇌ Li_2TiO_3 (γ) + liq. 51 %
Allotropie	1150	Li_2TiO_3 (γ)	⇌ Li_2TiO_3 (β)
Fusion	1535	Li_2TiO_3 (γ)	⇌ liquide
Eutectique	1300	Li_2TiO_3 (γ) + TiO_2 (rutile)	⇌ liq. 84 %
Allotropie	970	Na_2O (β)	⇌ Na_2O (α) [Réf. (5)]
Eutectique	850	Na_2O (β) + Na_4TiO_4	⇌ liq. 24 %
Allotropie	750	Na_2O (γ)	⇌ Na_2O (β) [Réf. (5)]
Fusion	1045	Na_4TiO_4	⇌ liquide
Eutectique	862	$Na_4TiO_4 + Na_2TiO_3$	⇌ liq. 45 %
Eutectique mét	835	$Na_4TiO_4 + Na_8Ti_5O_{14}$	⇌ liq. 45,5 %
Péritectique	965	Na_2TiO_3	⇌ $Na_8Ti_5O_{14}$ + liq. 51 %
Fusion	1030	$Na_8Ti_5O_{14}$	⇌ liquide [Réf. (3)]

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) F. A. Hummel et Tseng-Ying Tien, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, n° 4, 1959, p. 206.
(2) D. P. Budnikov et S. G. Tresvyatski, *Dopovidi. Akad. Nauk Ukr.*, R. S. R., n° 5, 1954, p. 371.
(3) R. Bouaziz et M. Mayer, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1874.
(4) G. Papin, M. Michaud et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1691.
(5) R. Bouaziz, G. Papin et A.-P. Rollet, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1051.
(6) F. Barblan, E. Brandenberger et P. Niggli, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1958, p. 88.
(7) E. Kordes, *Fortschr. Mineral. Krist.*, 18, 1933, p. 27 et *Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. Abt.*, 92, 1935, p. 139.
(8) I. N. Belyaev et N. P. Sigida, *Zh. Neorg. Khim.*, 2, (5), 1957, p. 1119.
(9) G. H. Jonker, *Trabajos de la Tercera Reunion Internacional Sobre Reactividad de los solidos*, 1, 1956, p. 413.
(10) G. Lang, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 276, 1954, p. 77 et 348, 1966, p. 246.
(11) J.-F. Dorrian et R. E. Newnham, *Mat. Res. Bull.*, 4, (3), 1969, p. 179.
(12) V. G. Batygin, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 12, n° 6, 1967, p. 762.
(13) E. W. Washburn et E. N. Bunting, *Research Paper R. P.*, 648, 12, n° 2, 1934, p. 299.
(14) I. N. Belyaev et N. P. Sigida, *Zhur. Obshch. Khim.*, 26, 1956, p. 1553 et *Zh. Neorg. Khim.*, 10, (2), 1965, p. 467.
(15) R. Bouaziz et M. Mayer, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1773.
(16) B. L. Dubey et A. R. West, *Nature Physical Science*, 235, (60), 1972, p. 155.
(17) W. Gratzer, H. Bittner, H. Nowotny et K. Seifert, *Z. Krist.*, 133, 1971, p. 260.

Laboratoire de Chimie minérale
et structurale,
Faculté des Sciences et Techniques,
Université de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques mésityl-4 thiosemicarbazones et mésityl-4 semicarbazones.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

Le remplacement du phényle par le mésityle dans les phényl-4 semicarbazones et phényl-4 thiosemicarbazones des acétophénones substituées produit des effets spectraux (hypsochrome et, souvent, hypochrome) très faibles ou nuls, sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives.

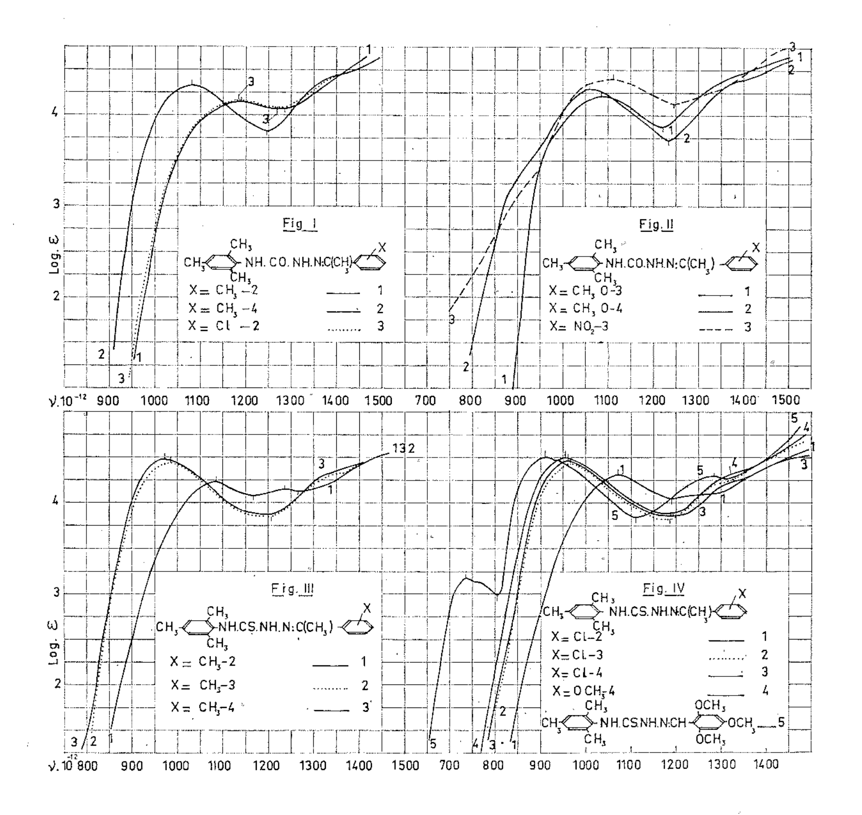
Au cours de recherches chimiques et physiques sur les aryl- et aroylhydrazones [1] j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible de quelques aryl-4 semicarbazones et aryl-4 thiosemicarbazones respectivement des types (A) et (B) :

(A) X.NH.CO.NH.N : C (R).Ar; (B) X.NH.CS.NH.N : C (R).Ar
(où X = C_6H_5, 2.4.6-$(CH_3)_3C_6H_2$; R = H, alkyle; Ar = aryle).

La présente Note contient quelques résultats de ces recherches concernant la préparation et l'absorption [2] des *mésityl-4 semicarbazones* de : *méthyl*-2 [3] [195°, 204° [4]], *méthyl*-3- (197°, 207°), *méthyl*-4- (215°, 221°), *chloro*-2- [203°; aig. (é + ép)], *méthoxy*-3- (188°; prismes), *méthoxy*-4- (198°, 215°; aig. verdâtres) et *nitro-3-acétophénone* (208°; aig. presque incolores), des *mésityl-4-thiosemicarbazones* de : *méthyl*-2- [159°, 175°; aig. (é + c)], *méthyl*-3- (178°, 185°; paillettes), *méthyl*-4- (188°, 206°), *chloro*-2-(178°, 201°; paillettes), *chloro*-3 (176°, 188°), *chloro*-4- (192°, 212°), *méthoxy*-3- (183°, 200°; paillettes) et *méthoxy-4-acétophénone* (194°, 208°; aig. verdâtres) et du *triméthoxy*-2.4.6 *benzaldéhyde* (197°, 222°; aig. jaune-vert) et, enfin, des *phényl-4 thiosemicarbazones* de : *méthyl*-4- (196°, 210°; aig. verdâtres), *chloro*-3- (176°, 188°), *méthoxy*-2- (161°, 162°; aig. jaune-citron), *méthoxy*-3- (170°, 172°; aig. jaunâtres), *méthoxy*-4- (215°, 240°; aig. jaunâtre-verdâtres) *nitro-3-acétophénone* (247°; 302°; aig. jaunâtre-verdâtres) et du *triméthoxy*-2.4.6 *benzaldéhyde* (183°, 210°; aig. rouge-orangées).

Ces composés ont été préparés par les procédés utilisés pour la synthèse des acylhydrazones des acétophénones étudiées précédemment [1]. Les remarques sur la réactivité de ces acylhydrazines avec les acétophénones substituées sont, également, valables pour les acylhydrazines étudiées ici. Rappelons que l'évolution des acylhydrazines au cours de ces réactions (formation des azines, diacylhydrazines sym., diarylamino-2.5 thiadiazoles, etc.) dépend fortement des conditions expérimentales (nature des acylhydrazine, cétone et solvant, température, durée de la réaction, etc.). Ceci rend souvent, très délicate la préparation des acylhydrazones des cétones en

question, surtout des arylthiosemicarbazones (désulfuration, dans certains cas, très facile). Notons que les mésityl-4 thiosemicarbazones sont, en général, plus stables que les phénylthiosemicarbazones correspondantes. Il est à signaler que l'inertie apparente, plus ou moins grande, des arylalkyl-

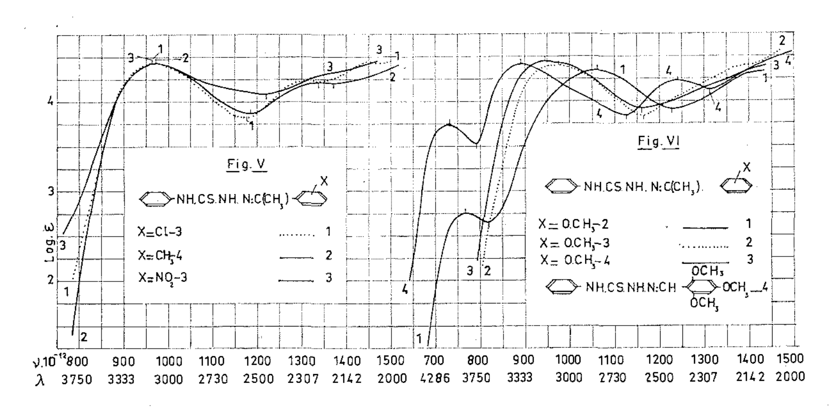


cétones envers les acylhydrazines précédentes présente des analogies avec leur comportement envers les autres bases azotées étudiées (amine, hydroxylamine et hydrazine substituées).

La comparaison des absorptions des phénylsemicarbazones [1], phénylthiosemicarbazones, mésityl-4 semicarbazones et mésityl-4 thiosemicarbazones des acétophénones substituées (*fig.* I à VI) montre que le remplacement du phényle par le mésityl produit des effets hypso- et, souvent, hypo-chrome très faibles ou nuls ($0 \leq \Delta\nu \leq 20$) sur la bande benzénique A, sans modification des principales relations spectrales qualitatives; l'effet spectral est, en général, minimal pour les acylhydrazones des acétophénones orthosubstituées (*effet spectral limite*). L'effet d'anticonjugaison des diorthométhylations du C_6H_5NH sur le (C_6H_5 | NH.C (: Y).NH.N : C (CH_3).Ar) (Y = O, S) est très faible ou nul, contrairement à l'effet d'anticonjugaison très fort provoqué par

les mêmes substitutions sur le $(C_6H_5 \mid \underline{NH.CO.R'})$ (R′ = alkyle, aryle) [5]. En plus, il est à rappeler que l'effet de ces mêmes diorthométhylations sur le $(C_6H_5 \mid \underline{NH.C(:Y).NH.N:CH.Ar})$ est très important pour Y = O mais négligeable pour Y = S [1]. Ceci montre que l'effet spectral des diorthosubstitutions sur le C_6H_5NH des composés du type $C_6H_5NH.C(:Y).NH.N:C(R').Ar$ (où R′ = H, alkyle) dépend très fortement de la nature du Y (O ou S) et du R (H ou alkyle) bien que ces groupements soient apparemment éloignés. En particulier, on constate que :

1° Le passage des arylsemicarbazones des aryladéhydes et arylalkylcétones étudiées aux composés soufrés isologues correspondants [[1], [6]] se traduit par un effet batho- ($-\Delta\nu$ en moyen $\simeq 100$) et hyper-chrome



($0{,}04 \leq \Delta \log \varepsilon \leq 0{,}15$) sur le maximum principal A, sans changement, en général, de leurs principales relations spectrales qualitatives; l'effet hyperchrome est, très souvent, plus important pour ces dérivés de certaines alkylarylcétones et moins important pour les mêmes dérivés des arylaldéhydes correspondants.

2° L'orthosubstitution de l'acétophénone dans ses dérivés acylhydrazoniques précédents produit un effet d'anticonjugaison sur la bande A très important ($95 \leq \Delta\nu \leq 130$); $0{,}16 \leq -\Delta \log \varepsilon \leq 0{,}20$). Ceci est en accord avec ce qu'on observe pour tous les dérivés azotés (imines, oximes, hydrazones, etc.) des cétones aromatiques et spectralement aromatoïdes étudiées. Le $(C_6H_5 \mid \underline{C(:NK).K'})$ [7] (K, K′ = groupements quelconques) est, dans une certaine mesure, très fortement affaibli par les orthosubstitutions du C_6H_5. Ainsi, par exemple, l'absorption de la mésitylthiosemicarbazone de l'*o*-méthylacétophénone est voisine de celle de la mésithylthiosemicarbazone de l'acétone et des composés spectralement apparentés [1].

3° La présence des bandes « insolites » vers les faibles fréquences (au-deçà de 900) dans les courbes des arythiosemicarbazones [8] des acétophénones et benzaldéhydes méthoxylés surtout en ortho (*fig.* IV et VI) peut,

probablement, être attribuée à des phénomènes d'« halochromie » [transfert de charges, liaison hydrogène des formes tautomères (—HN.C (: YH)—), etc.]. Des phénomènes analogues s'observent également pour certains dérivés azotés [arylimines [([9a]) ([9b])], etc.] des benzaldéhydes et acétophénones hydroxylés (surtout en ortho). L'attribution de ces bandes « insolites » exclusivement à des impuretés chimiques, comme il a été affirmé précédemment ([9a]), ne doit pas être acceptée sans réserve. L'étude de ces phénomènes « halochromiques » dans le cas des dérivés azotés aromatiques et, en particulier, des thiosemicarbazides et thiocarbazides ([10]) est en cours.

Je poursuis ces recherches en vue de préciser le domaine d'extension des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 782 et 1556; 267, 1968, p. 253 et 976; 268, 1969, p. 730; 269, 1969, p. 137 et références de ces Notes.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/1000, N/10 000, N/20 000 et N/30 000.

(3) Les composés étudiés purifiés par cristallisation dans l'alcool dilué et certains, en plus, dans l'éther (é), le cyclohexane (c) ou l'éther de pétrole (ép) se présentent sous forme d'aiguilles (aig.) fines, souvent cotonneuses et incolores, sauf indication contraire. Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S, Cl) est en accord avec leur formule élémentaire.

(4) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Le point de fusion de ces produits, surtout des arylthiosemicarbazones, est très sensible aux impuretés (eau, etc.). On observe, souvent, des resolidifications des produits fondus, attribuables à des transformations chimiques dont l'étude est en cours.

(5) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 134, 761; 1960, p. 1956; 1963, p. 862; 1964, p. 929; 1965, p. 848.

(6) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1949, p. 410; 1950, p. 504.

(7) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 933 et recherches inédites.

(8) et de certaines aroylhydrazones ([1]) [mésitylsemicarbazones (*fig.* II), etc.].

(9) (*a*) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1887; (*b*) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1323.

(10) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 528; 247, 1958, p. 2013.

Laboratoire
de Physique expérimentale moléculaire
de la Faculté des Sciences,
Tour 22,
9, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-rhamnosylation de l'apigénine.* Note (*)
de M. Jean Chopin et Mlle Marie-Claire Biol, présentée par M. Georges Champetier.

La C-L-rhamnosyl-6 apigénine a pu être obtenue par action de l'α-bromo-triacétyl-2.3.4 L-rhamnopyrannose sur l'apigénine. Ses propriétés chromatographiques permettent de la distinguer aisément des C-pentosyl-6 et des C-hexosyl-6 apigénines. La C-L-rhamnosyl-8 apigénine et la di-C-L-rhamnosyl-6.8 apigénine ont pu être mises en évidence.

Nous avons précédemment réalisé la C-glucosylation [1], la C-galactosylation [2], la C-xylosylation [3] et la C-arabinosylation [4] de l'apigénine (trihydroxy-5.7.4' flavone) (I) et nous avons pu montrer que ni les R_f en chromatographie sur papier dans les solvants usuels, ni les spectres de masse, ne permettaient de différencier sans ambiguïté les deux C-hexosyl-6 apigénines ou les deux C-pentosyl-6 apigénines.

L'existence à l'état naturel de nombreux glycosides flavoniques contenant du L-rhamnopyrannose nous a conduits à essayer d'obtenir une C-L-rhamnosylapigénine en vue de comparer les propriétés d'une C-désoxyhexosylflavone à celles des C-glycosylflavones précédemment étudiées.

(II)

(I) $R_1 = R_2 = H$;
(III) R_1 = α-L-rhamnopyrannosyl, $R_2 = H$;
(IV) $R_1 = H$, R_2 = α-L-rhamnopyrannosyl;
(V) $R_1 = R_2$ = α-L-rhamnopyrannosyl.

Nous avons donc soumis l'apigénine (I) à l'action de l'α-bromo-triacétyl-2.3.4 L-rhamnopyrannose (II) en solution méthanolique en présence de méthylate de lithium dans nos conditions opératoires habituelles de C-glycosylation. Le mélange réactionnel est évaporé sous vide, repris par l'eau et extrait au *n*-butanol. L'extrait butanolique est ensuite repris par MeOH-HCl 4 N (1 : 1) et porté au reflux pendant 45 mn pour hydrolyser les O-rhamnosides. Le précipité formé au cours de l'hydrolyse est

séparé par filtration; la chromatographie montre qu'il contient surtout de l'apigénine, mais aussi d'autres composés dont l'un présente les caractéristiques chromatographiques et les réactions colorées d'une C-glycosyl-6 apigénine. Pour éliminer le maximum d'apigénine, le précipité est extrait par l'éther et soumis à une cristallisation fractionnée dans le méthanol pur, puis dans le méthanol 50 %. Les liqueurs mères réunies sont chromatographiées sur une colonne de polyamide.

La C-L-*rhamnosyl*-6 *apigénine* (III) est éluée par MeOH 50 % et cristallise directement. On obtient (à partir de 2,4 g d'apigénine) 3 mg de cristaux jaunes, F 221-224°, dont le spectre ultraviolet : λ_{max} 270 et 334 nm (MeOH), est déplacé par NaOAc : 277, 305 et 380 nm, par $AlCl_3$: 277, 303, 351 et 385 nm et par NaOH : 276, 328 et 395 nm. Les hydroxyles phénoliques, en 7, 5 et 4′ sont donc libres [5].

Le spectre de masse présente un schéma de fragmentation du même type que ceux des C-glycosides précédemment étudiés : pic moléculaire absent, pics très importants à M-H_2O (*m/e* 398) et M-2 H_2O (*m/e* 380), pic principal à M-133 (ion benzylique A). L'importance du pic A′ (M-132) montre que le rhamnose est fixé en position 6 [6]. Comme dans le cas des C-xylosyl-6 [3] et C-arabinosyl-6 [4] apigénines, on observe des pics à M-47 et M-65. Le pic *m/e* 337 (M-65 chez les C-pentosylapigénines) doit correspondre à un fragment commun à la C-rhamnosyl et aux C-pentosylapigénines. Contrairement aux C-glucosyl et C-galactosylapigénines [2], le pic M-3 H_2O est très faible et, en définitive, ce spectre se rapproche beaucoup plus de ceux des C-pentosyl que de ceux des C-hexosylapigénines étudiées.

TABLEAU

R_f	Papier « Whatman » n° 1 AcOH 15 %	Papier « Whatman » n° 1 BAW (4 : 1 : 5)	Gel de silice H APEM
C-glucosyl-6 apigénine	0,50	0,68	0,49
C-galactosyl-6 apigénine	0,49	0,70	0,41
C-xylosyl-6 apigénine	0,34	0,68	0,56
C-arabinosyl-6 apigénine	0,37	0,71	0,59
C-rhamnosyl-6 apigénine	0,29	0,86	0,80

En chromatographie sur papier, le composé obtenu fournit une coloration rouge avec la benzidine diazotée, comme toutes les C-glycosyl-6 dihydroxy-5.7 flavones étudiées. Dans AcOH 15 % comme dans BAW (4 : 1 : 5), il se différencie nettement des C-pentosyl-6 et des C-hexosyl-6 apigénines par une plus faible hydrophilie. Il en est de même sur couche mince de gel de silice H dans le solvant acétate d'éthyle-pyridine-eau-méthanol (80 : 12 : 10 : 5) (APEM).

En fonction des résultats précédemment obtenus dans la C-glycosylation des dihydroxy-5.7 flavones, ce composé peut être considéré comme la C-α-L-rhamnopyrannosyl-6 apigénine.

La chromatographie bidimensionnelle sur papier dans AcOH 15 %/BAW (4 : 1 : 5) des liqueurs mères du composé précédent indique la présence d'un second produit dont la coloration brune obtenue avec la benzidine diazotée indique qu'il s'agit de la C-rhamnosyl-8 apigénine.

Par chromatographie préparative sur papier « Whatman » n° 1 dans BAW (4 : 1 : 5), on obtient à partir de la bande de R_f 0,77 la C-rhamnosyl-6 apigénine précédente, et à partir de la bande de R_f 0,71, la C-*rhamnosyl*-8 *apigénine* (IV) dont le spectre ultraviolet : λ_{max} 270 et 333 nm (MeOH) est déplacé par NaOAc : 277, 300 et 375 nm, par $AlCl_3$: 276, 305, 350 et 383 nm, et par NaOMe : 279, 328 et 394 nm. Les hydroxyles phénoliques en 7,5 et 4′ sont donc libres et le produit est bien un C-glycoside. Sur papier « Whatman » n° 1 dans AcOH 30 %, la C-rhamnosyl-8 apigénine présente un R_f 0,46 contre 0,48 pour la C-rhamnosyl-6 apigénine. Sur couche mince de gel de silice dans APEM, les deux isomères ne sont pas séparés.

Par chauffage au reflux pendant 6 h dans MeOH-HCl 4 N (1 : 1), chaque isomère donne naissance à un mélange des deux, comme le montre la chromatographie bidimensionnelle sur papier. Contrairement à ce qui avait été observé avec les C-pentosyl apigénines [4], il n'y a pas d'hydrolyse apparente de la liaison C-glycosidique.

Après séparation du précipité formé au cours de l'hydrolyse acide du mélange réactionnel résultant de la condensation entre l'acétobromorhamnose et l'apigénine, le filtrat présente en chromatographie bidimensionnelle sur papier une zone dont la migration correspond à une structure de diglycoside. L'éluat obtenu à partir de cette zone est purifié sur couche mince de cellulose dans AcOH 15 %, puis sur gel de silice dans APEM. On obtient ainsi un produit chromatographiquement homogène, dont le spectre ultraviolet : λ_{max} 271 et 336 nm (MeOH), est déplacé par NaOAc : 278, 303, 311 et 390 nm, par $AlCl_3$, 276, 302, 340 et 390 nm, et par NaOH : 278, 328 et 398 nm. Tous les hydroxyles phénoliques sont donc libres et comme la migration sur cellulose dans AcOH 15 % (R_f 0,49) est très supérieure à celle (R_f 0,32) de la C-rhamnosyl-6 apigénine, il doit s'agir de la *di*-C-*rhamnosyl*-6.8 *apigénine* (V).

Comme l'acétobromoxylose [3], l'acétobromorhamnose est donc capable d'effectuer une di-C-glycosylation en 6 et en 8.

De cette étude des C-glycosyl-6 apigénines susceptibles d'exister à l'état naturel se dégage donc la conclusion suivante : la chromatographie sur papier dans les solvants usuels (AcOH dilué et BAW) permet de distinguer C-désoxyhexosyl, C-pentosyl et C-hexosyl-6 apigénines par leur caractère hydrophile croissant, mais elle ne permet pas la distinction entre deux

C-pentosyl-6 apigénines ou entre deux C-hexosyl-6 apigénines, qui exige l'utilisation de la chromatographie sur couche mince de gel de silice dans des solvants spéciaux.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) J. Chopin, A. Durix et M.-L. Bouillant, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3657.
(2) J. Chopin, M.-L. Bouillant et M.-C. Biol, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1262.
(3) J. Chopin et M.-L. Bouillant, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 331.
(4) J. Chopin, M.-C. Biol et M.-L. Bouillant, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1840.
(5) T. J. Mabry, K. R. Markham et M. B. Thomas, *The systematic identification of flavonoids*, Springer Verlag, 1970, p. 41.
(6) A. Prox, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 3697.

Laboratoire de Chimie biologique,
U. E. R.
de Chimie-Biochimie,
Université Claude Bernard,
Lyon I,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des pyridynes* (II).

Note (*) de MM. **Marc Mallet**, **Francis Marsais**, **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du butyllithium sur la bromo-3 pyridine permet de former la pyridyne-3,4 que nous avons pu capturer avec différents diènes conjugués furanniques. Nous décrivons les résultats obtenus en faisant réagir l'eau lourde, l'acétone et la pentanone-3 sur les lithiens de la fluoro-2 bromo-3 pyridine et de la bromo-3 pyridine.

L'action du butyllithium sur la fluoro-2 bromo-3 pyridine **1** permet d'obtenir, dans des conditions expérimentales appropriées, la fluoro-2 pyridyne-3,4 qui peut être capturée à l'aide d'une réaction de Diels-Alder par différents diènes furanniques ([1]) :

1 — BuLi → [fluoro-2 pyridyne-3,4] — furanne R_1, R_2 → adduit 15 % + fluoro-2 pyridine 20 % + butyl-3 fluoro-2 pyridine 10 %

$R_1 = R_2 = H$; $R_1 = R_2 = CH_3$;
$R_1 = H$, $R_2 = CH_3$ (2/3) et $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$ (1/3)

Ce résultat permet de supposer qu'il est possible d'obtenir une réaction analogue à partir de la bromo-3 pyridine **2**. Ceci a été confirmé par action de celle-ci avec le butyllithium pendant 15 mn dans le THF à — 60°C. L'introduction du diène (furanne, méthyl-2 furanne, diméthyl-2.5 furanne) à froid, puis le réchauffement donnent alors les adduits suivants de la pyridyne-3.4 :

2 — 1/2 BuLi → [pyridyne-3,4] — furanne R_1, R_2 → adduit 15 % + pyridine 40 %

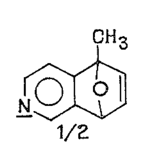
Afin de préciser les conditions de formation de ces pyridynes-3.4, nous avons entrepris d'étudier l'action de différents réactifs sur les lithiens de la fluoro-2 bromo-3 pyridine **1** et de la bromo-3 pyridine **2** formés selon les deux protocoles suivants :

Protocole a : à 0,05 mole du butyllithium contenu dans 100 ml d'éther ou de THF à — 60°C, nous ajoutons un équivalent de dérivé pyridinique **1** ou **2**, puis après 15 mn de repos à — 60°C, 0,05 mole du réactif, eau lourde

TABLEAU

Analyse



Adduit obtenu		% C	% H	% N	Spectre de RMN (10^{-6}/TMS dans $CDCl_3$)
E_4=100°C (2)	C_9H_7NO : 145,163				H_1 : 8,45; H_3 : 8,25; H_4 : 7,2; H_{5-8} : 5,7 et 5,8; H_{6-7} : 7,0
	Calc.	74,45	4,86	9,65	
	Tr.	74,3	4,8	9,7	
 1/2 ; 1/2 CH_3 ; E_4=110°C	$C_{10}H_9NO$: 159,190				H_1 : 8,4; H_3 : 8,25; H_4 : 7,1; H_{5-8} : 5,6 et 5,7; H_{6-7} : 6,7 et 6,75; H_{CH_3} : 1,9 et 1,95
	Calc.	75,41	5,70	8,79	
	Tr.	75,3	5,8	8,7	
E_4=115°C ; tf = 92°C	$C_{11}H_{11}NO$: 173,216				H_1 : 8,3; H_3 : 8,25; H_4 : 7,05; H_{6-7} : 6,7; H_{CH_3} : 1,85 et 1,9
	Calc.	76,27	6,40	8,10	
	Tr.	75,9	6,4	8,0	

ou cétone. Nous laissons le mélange se réchauffer lentement avant d'hydrolyser.

Protocole b : à 0,1 mole du dérivé pyridinique **1** ou **2** contenu dans 100 ml de THF maintenu à — 60°C, on ajoute lentement 0,05 mole de butyllithium. Le mélange est alors maintenu pendant 15 mn à cette température pour la bromo-3 pyridine **2** ou 15 mn à — 40°C pour la fluoro-2 bromo-3 pyridine **1**. Le réactif est alors additionné au mélange qu'on laisse se réchauffer lentement avant hydrolyse.

Nous obtenons :

1° Par action de l'eau lourde sur le lithien du composé **1** :

Protocole a (THF) : 40 % de fluoro-2 deutério-3 pyridine **3** :

$É_{250}$ 70°C. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_4 : 7,85; H_5 : 7,2; H_6 : 8,25.

Protocole b : 40 % de fluoro-2 pyridine **4** ([1]). 30 % de fluoro-2 deutério-3 bromo-4 pyridine **5** :

$É_{20}$ 75°C. Analyse : C_5H_2DBrFN (177,009); calculé %, C 33,93; HD 2,27; N 7,91; trouvé %, C 33,5; HD 2,1; N 8,0.

Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_3 : 7,2 (sur homologue hydrogéné); H_5 : 7,35; H_6 : 8,05.

3 4 5

2° Par action de l'acétone et de la pentanone-3.

Protocole a :

1) BuLi
2) R—C(=O)—R
3) H_2O

X = H **2** → X = H **6**
X = F **1** → X = F **7**

6. R = CH_3 : É_5 110°C. Analyse $C_8H_{11}NO$ (137,184); calculé %, C 70,06; H 8,08; N 10,21; trouvé %, C 69,6; H 8,2; N 10,0. Spectre de RMN ($\delta . 10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_2 : 8,65; H_4 : 7,9; H_5 : 7,2; H_6 : 8,35; H_{CH_3} : 1,60; H_{OH} : 5,0.

6. R = C_2H_5 : É_5 120-130°C. Analyse : $C_{10}H_{15}NO$ (165,238); calculé %, C 72,70; H 9,15; N 8,48; trouvé %, C 72,6; H 9,2; N 8,3. Spectre de RMN ($\delta . 10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_2 : 8,7; H_4 : 7,8; H_5 : 7,25; H_6 : 8,45; H_{CH_2} : 1,9; H_{CH_3} : 0,8; H_{OH} : 3,5.

7. R = CH_3 : É_4 87°C. Analyse : $C_8H_{10}FNO$ (155,176); calculé %, C 61,91; H 6,48; N 9,03; trouvé %, C 62,0; H 6,3; N 8,6. Spectre de RMN ($\delta . 10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_4 : 7,9; H_5 : 7,2; H_6 : 8,05; H_{CH_3} : 1,65; H_{OH} : 4,2.

7. R = C_2H_5 : É_{12} 120°C. Analyse : $C_{10}H_{14}FNO$ (183,230); calculé %, C 65,54; H 7,70; N 7,64; trouvé %, C 65,3; H 7,7; N 7,5. Spectre de RMN ($\delta . 10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_4 : 8,15; H_5 : 7,3; H_6 : 8,3; H_{CH_3} : 0,85; H_{CH_2} : 2,0; H_{OH} : 3,70.

Protocole b :

1) BuLi
2) R—C(=O)—R
3) H_2O

X = H **2** → X = H **8**
X = F **1** → X = F **9**

8. R = CH_3 : É_5 110-120°C. Analyse : $C_8H_{10}NOBr$ (216,092); calculé %, C 44,46; H 4,66; N 6,48; trouvé %, C 44,3; H 4,6; N 6,3. Spectre de RMN ($\delta . 10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_2 : 8,7; H_5 : 7,7; H_6 : 8,5; H_{CH_3} : 1,7; H_{OH} : 3,5.

8. R = C_2H_5 : É_5 120-130°C. Analyse : $C_{10}H_{14}$ BrNO (244,146); calculé %, C 49,19; H 5,78; N 5,74; trouvé %, C 48,9; H 5,8; N 5,9. Spectre

de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_2 : 8,7; H_5 : 7,85; H_6 : 8,5; H_{CH_2} : 1,5 à 2,8; H_{CH_3} : 0,7; H_{OH} : 4,0.

9. R = CH_3 : $É_5$ 110-120°C. Analyse : C_8H_9BrFNO (220,076); calculé %, C 40,89; H 3,86; N 5,96; trouvé %, C 41,1; H 3,9; N 5,7. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_5 : 7,40; H_6 : 7,8; H_{CH_3} : 1,7 et 1,8; H_{OH} : 3,80.

Par ailleurs, l'utilisation du protocole *a* (solvant THF mais avec un temps de réaction à — 60°C le plus faible possible) nous a permis d'isoler à côté de l'alcool de type **6**, l'alcool de type **10** suivant :

$É_5$ 120-130°C. Analyse : C_8H_9BrFNO (220,076); calculé %, C 40,89; H 3.86; N 5,96; trouvé %, C 40,7; H 3,8; N 5,8.

Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$) ; H_5 : 7,6; H_6 : 8,1; H_{CH_3} : 1,75; H_{OH} : 2,90.

Nous sommes amenés à remarquer :

— la réactivité du brome en position 3 suivant le protocole *a* : celle-ci a déjà été décrite par Gilman et Spatz ([3]) dans l'éther;

— la migration du brome de la position 3 à la position 4 par utilisation du protocole *b*;

— la mobilité de l'hydrogène en position 4 puisqu'il peut être remplacé par le brome (composés **8** et **9**) ou le groupement hydroxy-1 méthyl-1 éthyle (composé **10**).

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) M. Mallet, G. Queguiner et P. Pastour, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 719.

(2) Th. Kauffmann et F. P. Boettcher, *Chem. Ber.*, 95, 1962, p. 949.

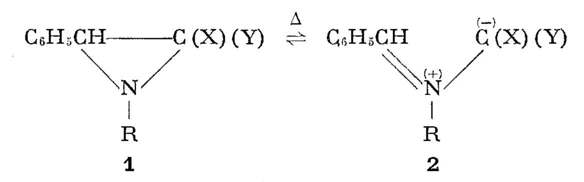
(3) H. Gilman et S. M. Spatz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 446.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Aminolyse de quelques aziridines ylures d'azométhines potentiels.* Note (*) de MM. Fernand Texier et Pierre Corbier, présentée par M. Henri Normant.

L'addition d'amines primaires aux aziridines substituées en 2 par un groupement ester, cétone ou nitrile conduit dans chaque cas au mélange équimoléculaire d'une imine et d'un dérivé aminé. La formation de ces composés résulte d'une addition nucléophile de l'amine à l'ylure d'azométhine en équilibre avec l'aziridine correspondante, dans les conditions opératoires.

Les cycloadditions dipolaires 1,3 des ylures d'azométhines **2** résultant de l'ouverture thermique des aziridines **1** *a*, **1** *b* et **1** *c* sont connues [(1), (2), (3)] et nous avons montré que les cyano-2 phényl-3 aziridines telles que **1** *d* sont également des ylures d'azométhines potentiels (4) :



a : $X = Y = CO_2CH_3$; $R = C_6H_5$; *b* : $X = CO_2CH_3$; $Y = H$; $R = C_6H_{11}$
c : $X = COC_6H_5$; $Y = H$; $R = C_6H_{11}$; *d* : $X = CN$; $Y = H$; $R = C_6H_{11}$.

L'aminolyse de ces composés (**1** *a* à **1** *d*) a été abordée dans le cadre d'une étude de la réactivité des aziridines ylures d'azométhines potentiels vis-à-vis des nucléophiles (5), et l'objet de cette Note est de présenter les résultats obtenus avec les amines primaires : cyclohexylamine, benzylamine, tertiobutylamine et aniline. L'amine est additionnée, en quantité équimoléculaire, à l'aziridine en solution toluénique maintenue à l'ébullition sous atmosphère d'azote. La réaction est pratiquement instantanée avec **1** *a* ($X = Y = CO_2CH_3$, $R = C_6H_5$), alors qu'elle nécessite un temps de contact plus long avec les autres aziridines (2 à 4 h) pour être quantitative. Dans tous les cas, l'addition de l'amine conduit à un mélange équimoléculaire d'imine **3** et de dérivé aminé **4**. Ces composés sont caractérisés à l'aide de leurs propriétés spectroscopiques (infrarouge, RMN) et

$$\mathbf{1} + R_1NH_2 \rightarrow \underset{\mathbf{3}}{R_1{-}N{=}CHC_6H_5} + \underset{\mathbf{4}}{R{-}NH{-}CH(X)(Y)}.$$

par comparaison avec des échantillons authentiques (6). Les principales caractéristiques physicochimiques des imines **3** et amines **4** sont rassemblées dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

Caractéristiques des imines **3**

Nº	R_1	É (mmHg) ou F (°C)	Infrarouge ν (cm⁻¹) C=N	RMN ($CDCl_3$) =CH	δ/TMS R_1
3 *a*.....	C_6H_{11}	$141/_{25}$	1642 (*)	8,26	1,60 (*m*)
3 *b*.....	tert C_4H_9	$91/_{11}$	1640 (*)	8,28	1,28 (*s*)
3 *c*.....	$C_6H_5CH_2$–	$182/_{28}$	1641 (*)	8,24	4,69 (*s*, CH_2)
3 *d*.....	C_6H_5	56	1627 (**)	8,46	7,4 (*m*)

(*) Film liquide.
(**) Suspension dans le nujol.

TABLEAU II

Caractéristiques des amines **4** (*)

Nº	X	Y	R	É (mmHg) ou F (°C)	*Infrarouge* (**) ν (cm⁻¹) N—H	C=O ou C≡N	RMN ($CDCl_3$) N—H	CH	δ/TMS —OCH_3
4 *a*...	CO_2CH_3	CO_2CH_3	C_6H_5	71	3 385	1732 et 1754	4,80	4,80	3,75
4 *b*...	CO_2CH_3	H	C_6H_{11}	$116/_{25}$	3 330	1736	–	3,46	3,76
4 *d*...	CN	H	C_6H_{11}	$81/_{25}$	3 330	2228	–	3,68	–

(*) L'amino cétone **4** *c* (X = COC_6H_5, Y = H, R = C_6H_5) évolue rapidement et n'a pas été caractérisée dans le milieu réactionnel.
(**) Film liquide pour **4** *b* et **4** *d*, suspension dans le nujol pour **4** *a*.

L'aminolyse des aziridines **1** s'explique à l'aide du schéma réactionnel suivant :

$$\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2} + R_1NH_2 \longrightarrow C_6H_5\underset{\overset{|}{\overset{(+)}{R_1NH_2}}}{CH}-\overline{N}(R)-\overset{(-)}{C}(X)(Y) \rightleftharpoons C_6H_5CH(NH R_1)-N(R)-CH(X)(Y) \;\; \mathbf{5}$$

$$\mathbf{5} \longrightarrow \underset{\mathbf{3}}{R_1N=CHC_6H_5} + \underset{\mathbf{4}}{RNH-CH(X)(Y).}$$

Dans les conditions opératoires, l'ylure d'azométhine **2** est en équilibre avec l'aziridine correspondante; l'amine s'additionne sur le carbone électrophile du dipôle-1.3, conduisant au dérivé gem diaminé **5** instable. Ce dernier se décompose en imine **3** et amine **4** plutôt que de se réarranger en dérivé de l'imidazole par substitution nucléophile intramoléculaire, notamment lorsque X = CO_2CH_3.

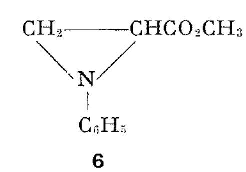
Une addition nucléophile à l'ylure d'azométhine a également été invoquée pour expliquer les réactions des alcoylidène phosphorannes avec l'aziridine **1** *a* ([5]), et récemment un produit d'addition de méthanol à l'ylure d'azométhine correspondant à une aziridine a été isolé lors d'une réaction photochimique ([7]).

L'ensemble des observations faites au cours de ce travail est cohérent avec le mécanisme ci-dessus :

a. Lorsque R_1 et R sont différents, l'identification de l'imine permet de connaître le site d'attaque de l'amine.

b. L'aminolyse des aziridines **1** est d'autant plus rapide que l'ylure d'azométhine se forme aisément.

c. L'aziridine **6** placée dans les mêmes conditions opératoires que les composés **1**, en présence de tertiobutylamine, reste inchangée après 48 h de réaction; Huisgen a montré que l'ylure d'azométhine correspondant ne se forme qu'à une température supérieure à 110°C ([8]).



6

L'aminolyse décrite ci-dessus ne se produit donc que dans les conditions où l'ylure d'azométhine est formé. L'absence de réactivité de **6** permet, en outre, d'exclure un mécanisme faisant intervenir la rupture de l'aziridine entre l'azote et un atome de carbone. Une telle réaction, observée avec d'autres aziridines, conduit à la formation de dérivés α, β-diaminés [([9]), ([10])], mais la présence d'acide protonique ou de Lewis est nécessaire lorsque le substituant de l'azote est analogue à ceux des aziridines **1** [([9]), ([11])].

L'aminolyse des aziridines **1** permet d'expliquer la formation d'imine et d'amine comme produits secondaires lors de la synthèses d'aziridinylesters selon la méthode de Cromwell ([12]). En outre, elle est analogue à l'hydrolyse de **1** *a* qui conduit à l'aldéhyde benzoïque et à l'anilinomalonate de méthyle ([13]).

(*) Séance du 13 novembre 1972.

([1]) F. Texier, *Thèse*, Rennes, 1970; F. Texier et R. Carrié, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2373 et 2381.

([2]) P. B. Woller et N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 888.

([3]) J. W. Lown, *Rec. Chem. Progr.*, 32, 1971, p. 51, et réf. citées.

([4]) F. Texier et P. Corbier, Communication aux *Journées d'études sur la chimie des aziridines*, Lyon, 1972, et Résultats non publiés.

([5]) F. Texier et R. Carrié, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4163.

([6]) Les imines **3** sont préparées par condensation de l'aldéhyde benzoïque et de l'amine correspondante; les amines **4** sont respectivement obtenues par addition de l'amine au bromomalonate de méthyle (**4** *a*), bromoacétate de méthyle (**4** *b*) et chloroacétonitrile (**4** *d*).

(7) A. G. Anastassiou et R. B. Hammer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 303.
(8) R. Huisgen, *Helv. Chem. Acta*, 254, 1967, p. 2421.
(9) P. A. Gembitskii, N. M. Loim et D. S. Shuk, *Russ. Chem. Rev.*, 35, 1966, p. 105.
(10) H. Mohrle et R. Feil, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 1033.
(11) G. E. Hamm, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 3052.
(12) (*a*) L. Wartzki et C. Wakselmann, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1478; (*b*) P. Baret et J. L. Pierre, Communication personnelle; (*c*) Lors de la synthèse de l'aziridine **1** *b* (mélange d'isomères *cis* et *trans*) par addition de cyclohexamine à l'α-bromocinnamate de méthyle, nous avons caractérisé l'imine **3** *a* et l'amine **4** *b*.
(13) F. Texier et R. Carrié, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4119.

Laboratoire de Synthèse organique,
Département de Chimie,
Université d'Oran,
Es Sénia,
Algérie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses et identifications de composés cyclohexaniques et cyclohexéniques deutériés : condensations diéniques, additions du deutérium et échanges stéréospécifiques en position homoallylique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Aycard**, **Reinhart Geuss** et **Hubert Bodot**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition du deutérium sur le diméthyl-1.2 méthoxycarbonyl-4 cyclohexène (D_4-3.3.6.6) et sur les isomères *cis* et *trans* du méthyl-3 méthoxycarbonyl-4 cyclohexène (D_3-3.6.6) conduit à des isomères cyclohexaniques qui sont identifiés. Dans deux cas, il est mis en évidence par RMN un échange partiel de l'hydrogène vicinal et *trans* par rapport au groupement méthoxycarbonyle.

Pour disposer de spectres RMN permettant la détermination de constantes de couplage vicinales de composés cyclohexaniques et cyclohexéniques, et ceci dans une perspective d'analyse conformationnelle, il est nécessaire de disposer de molécules spécifiquement deutériées. Pour étendre nos premiers travaux dans ce domaine [(1), (2)], nous avons réalisé les synthèses des composés : diméthyl-3.4 méthoxycarbonyl cyclohexane (D_6-2.2.3.4.5.5) : **1** (1 *r*, 3 *c*, 4 *t*); **2** (1 *r*, 3 *t*, 4 *c*); **3** (1 *r*, 3 *c*, 4 *c*); **4** (1 *r*, 3 *t*, 4 *t*). méthyl-2 méthoxycarbonyl cyclohexane (D_5-2.3.4.5.5) : **5** *cis*; **6** *trans*. méthyl-3 méthoxycarbonyl-4 cyclohexène (D_3-3.6.6) : **7** *cis*; **8** *trans*. Leurs spectres RMN seront analysés dans une publication ultérieure.

Synthèse des cyclohexènes deutériés. — La méthode mise au point, pour la synthèse du butadiène-1.3 (D_4-1.1.4.4) [(1), (3), (4)] a été étendue au diméthyl-2.3 butadiène-1.3 (D_4-1.1.4.4) (5) et au pentadiène-1.3 (D_3-1.1.4) (ce travail). La synthèse du méthyl-2 dihydro-2.5 dioxyde-1.1 thiophène (méthyl-2 sulfolène) a été réalisée selon la méthode de Krug et coll. (6) à partir du pentadiène-1.3. L'échange total (> 96 %) des hydrogènes des positions 2 et 5 a été obtenu après quatre traitements successifs du méthyl-2 sulfolène (30 g) par NaOD (2 N) dans D_2O (125 ml) (30 mn à la température ambiante), le produit étant isolé (extraction au chloroforme) après chaque échange.

Le méthyl-2 sulfolène (D_3-2.5.5) ainsi obtenu a été pyrolysé à 120°C, entraîné par un courant d'azote et piégé à 0°C. Le pentadiène-1.3 (D_3-1.1.4) *trans* obtenu est suffisamment pur (RMN) pour être utilisé directement dans la synthèse diénique.

Par condensation du diméthyl-2.3 butadiène-1.3 (D_4-1.1.4.4) avec l'acrylate de méthyle (7), nous avons obtenu le diméthyl-1.2 méthoxycarbonyl-4 cyclohexène (D_4-3.3.6.6) dont le spectre RMN montre que les deux groupements méthyle du cycle sont partiellement deutériés (à 30 %); ceci montre qu'il intervient un échange complémentaire lors de la deutériation du diméthyl-3.4 sulfolène.

Par condensation du pentadiène-1.3 (D_3-1.1.4) *trans* avec l'acrylate de méthyle [8], suivie d'une séparation en chromatographie de partage en phase vapeur (CPPV), nous avons obtenu les isomères **7** et **8**.

Deutériation des composés cyclohexéniques. — Les composés **1** à **4** ont été obtenus par addition de deutérium (D_2), en présence de Pd/C 5 % dans le dioxanne, sur le diméthyl-1.2 méthoxycarbonyl-4 cyclohexène (D_4-3.3.6.6). Les composés **1** et **2**, et le mélange **3** + **4** sont séparés par CPPV (temps de rétention respectifs : 63, 45 et 91 mn sur phase station-

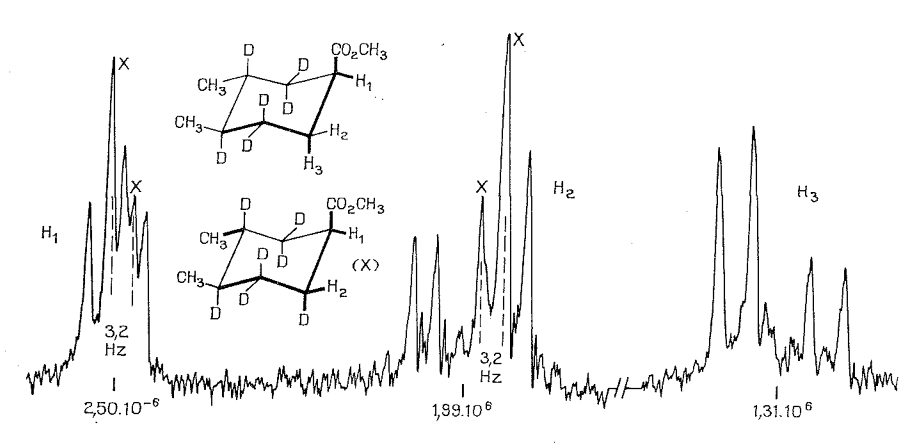


Fig. 1. — Spectre RMN du composé **2**.

naire Réoplex 400 20 % sur « chromosorb P »; température 95°C). L'identification de ces fractions a été réalisée, pour les composés non deutériés [9], d'après les arguments suivants :

a. l'hydrogénation en présence de Pt/PtO_2 est une *cis*-addition préférentielle [10] et conduit aux composés **3** et **4**; en présence de palladium, la *trans*-addition est prédominante [11] et conduit pour 70 % aux composés **1** et **2**;

b. les composés **1** et **2** possèdent chacun deux groupements méthyle préférentiellement équatoriaux qui donnent un signal unique à $\delta = 0{,}9.10^{-6}$; par contre, pour le mélange des composés **3** et **4**, on observe quatre signaux distincts ($\delta = 0{,}749$ et $0{,}897.10^{-6}$ pour un des isomères ; $\delta = 0{,}753$ et $0{,}900.10^{-6}$ pour l'autre; identification par RMN après mise en équilibre) caractéristiques de la présence simultanée d'un groupement méthyle axial et d'un méthyle équatorial pour chaque composé;

c. la mise en équilibre du composé **1** (ou **2**) conduit à un mélange **1** (94,2 %) + **2** (5,8 %), le composé le plus stable correspondant au conformère ayant tous les substituants équatoriaux;

d. la valeur élevée du déplacement chimique δ_1 du composé **2** (*fig*. 1) confirme la position axiale préférentielle du groupement méthoxycarbonyle [([12]), ([13])].

Les composés **5** et **6** ont été obtenus par addition de deutérium, en présence de palladium sur charbon dans le dioxanne, sur les composés **7** et **8**.

Les spectres RMN des composés **2** et **5** (*fig*. 1 et 2) comportent des raies supplémentaires qui peuvent être attribuées aux modifications isotopiques **2** (D_7-2.2.3.4.5.5.6 *a*) et **5** (D_6-2.3.4.5.5.6 *e*). En effet, les

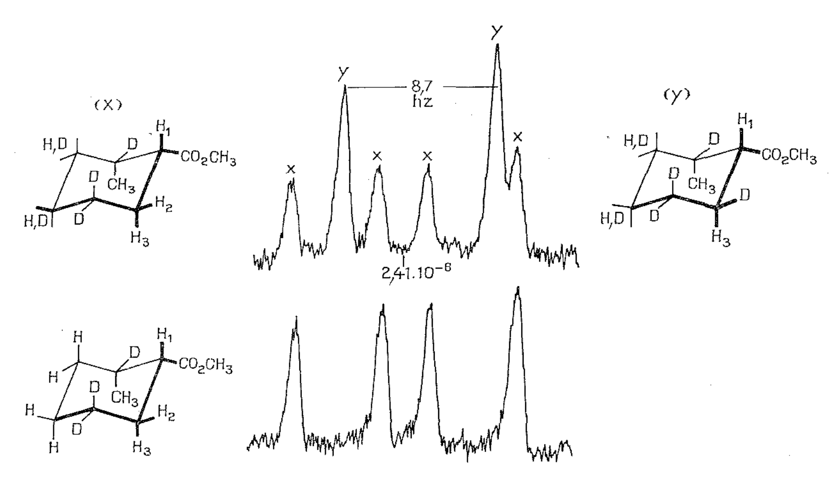


Fig. 2. — Spectre RMN du composé **5** (proton H).

massifs centrés respectivement à $\delta = 2{,}50.10^{-6}$ et $\delta = 2{,}41.10^{-6}$ présentent, en plus des quatre raies d'une partie X d'un spectre AMX ou ABX, un doublet (J = 3,2 et 8,7 Hz respectivement).

Pour le composé **2**, un doublet identique (J = 3,2 Hz) apparaît à $\delta = 1{,}99.10^{-6}$ avec les quatre raies du proton préférentiellement équatorial de la position 6.

Pour le composé **5**, la partie AB du spectre (entre 1,28 et $1{,}68.10^{-6}$) comporte en plus des huit raies attendues, quatre raies intenses qui proviennent des protons des carbones 3 et 4, et du proton H_3 de la modification isotopique **5** (D_6) (*cf*. formule *y* de la figure 2).

Ces résultats ne peuvent être expliqués que par l'échange, par un deutérium, du seul hydrogène de la position 6 situé en *trans* par rapport au groupement méthoxycarbonyle (obtention d'un seul doublet). Cet échange est confirmé par le spectre (*cf*. *fig*. 2) du composé **5** (D_3-2.5.5) obtenu par hydrogénation du composé **7** dans les mêmes conditions.

La stéréospécificité de cette réaction secondaire d'échange, implique qu'elle intervienne sur une espèce possédant une liaison palladium-

carbone 4 ([14]), *trans* par rapport au groupement $-CO_2CH_3$, celui-ci étant en position axiale; dans ces conditions, l'hydrogène qui est échangé se trouve situé en position syn-1.3 diaxiale par rapport à la liaison Pd—C (hypothèse d'une structure chaise), donc à proximité de la surface du catalyseur. L'absence de cette réaction d'échange lors de la synthèse du composé **6** s'expliquerait alors par les interactions syn-1.3 du groupement méthyle axial avec le palladium, et avec l'hydrogène devant subir l'échange.

Lors de la deutériation du diméthyl-1.2 méthoxycarbonyl-4 cyclohexène (D_4-3.3.6.6), il y a également un échange important des hydrogènes des méthyles liés au cycle dont le taux de deutériation passe à environ 77 %. Ce type d'échange a déjà été observé ([14]), en particulier par J. R. Campbell ([5]) lors de l'hydrogénation des diméthyl-1.2 diméthoxy-carbonyl-4.5 cyclohexènes (D_4-3.3.6.6) (diminution du taux de deutériation en positions allyliques provenant d'une isomérisation partielle de la double liaison).

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) H. Bodot, R. Lauricella et L. Pizzala, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 984.
(2) J.-P. Aycard, H. Bodot, R. Garnier, R. Lauricella et G. Pouzard, *Organic Magnetic Resonance*, 2, 1970, p. 7.
(3) A. C. Cope, G. A. Berchtold et D. L. Ross, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3859.
(4) A. F. Thomas, *Deuterium Labelling in Organic Chemistry*, Editeur Appleton-Century-Crafts, 1971, p. 47.
(5) J. R. Campbell, *Ph. D. Thesis*, Queen's University, Kingston, 1969.
(6) R. C. Krug, J. A. Rigney et G. R. Tichelaar, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1305.
(7) T. Inukai et M. Kasai, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3507.
(8) T. Inukai et T. Kojima, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 869.
(9) J.-P. Aycard, *Thèse de Spécialité* (*Chimie organique*), Marseille, 1969.
(10) J.-F. Sauvage, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6090.
(11) J.-F. Sauvage, R. H. Baker et A. S. Hussey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3874.
(12) J.-P. Aycard et H. Bodot, *Canad. J. Chem.* (sous presse).
(13) C. C. Price et C. D. Beard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5921.
(14) R. L. Burwell, *Accounts Chem. Res.*, 2, 1969, p. 289.

Laboratoire de Chimie organique structurale,
associé au C. N. R. S. n° 109,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
13013 *Marseille,*
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude par résonance magnétique nucléaire de quelques dioxaphospholannes*-1.3.2 (IV). Note (*) de

Mme **Monique Revel** et M. **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

Les spectres de résonance magnétique protonique de trois dioxaphospholanes-1.3.2, monosubstitués en 4 par un groupement phényle, sont entièrement analysés.

Nous avons poursuivi notre étude des dioxaphospholannes-1.3.2 [([1]), ([2]), ([3])] par la synthèse et l'analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire d'une série d'hétérocycles monosubstitués en 4 :

R, X–P< cycle O–CH(C_6H_5)–CH₂–O

	R	X
(I)	C_6H_5O	S
(II)	C_6H_5	S
(III)	$N(CH_3)_2$	S
(IV)	C_6H_5	O
(V)	C_6H_5O	O

Nous avons synthétisé les dioxaphospholannes-1.3.2 (I), (II) et (IV) par action du phényl-1 éthanediol-1.2 sur le dichlorure d'alkyl-phosphoryle ou de thiophosphoryle correspondant en présence de 2.6-lutidine en solution dans le benzène ([4]). On obtient des huiles qui se décomposent à la distillation. Nous les avons purifiées par extraction à l'hexane. Nous n'avons pas réussi à isoler, pur, le composé (V). Quant au dioxaphospholanne-1.2.3 (III), cette méthode ayant échoué à cause de la lenteur de la réaction, nous l'avons obtenu par action du soufre sur le dérivé du phosphore tricoordiné correspondant ([5]).

L'étude en résonance magnétique nucléaire de ^{31}P fait apparaître un seul pic mais l'étude en résonance magnétique protonique, réalisée sur les dioxaphospholannes (I), (II), (III), montre la présence de deux diastéréoisomères *a* et *b* dans les proportions 50/50 pour les composés (I) et (II). Ceci signifie que la réaction ne présente pas de stéréospécificité. Le produit III, obtenu à partir d'un mélange d'isomères dans les proportions 80/20, est également un mélange de diastéréoisomères dans les mêmes proportions.

La partie du spectre de résonance magnétique protonique correspondant aux protons du cycle se présente sous forme d'un système AKMX pour chaque isomère. La partie A est nettement séparée des autres massifs

dans les deux isomères et permet le calcul dans le premier ordre des paramètres δ_{H_A}, J_{P-H_A}, $J_{H_A-H_M}$. Il n'en est pas de même pour les massifs correspondant aux protons H_K et H_M qui se recouvrent. Aussi nous avons réalisé des expériences d'Indor. Elles nous ont permis d'attribuer les signaux correspondant à chaque isomère, de reconstituer le diagramme d'énergie de chaque isomère et d'en déduire tous les paramètres sans ambiguïté. Les valeurs de l'ensemble des paramètres affinées par un calcul itératif au moyen du programme Laocoon III, sont consignées dans le tableau.

TABLEAU

		δ (*) en ¹H			J (Hz)						δ (**)
Composé	%	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	en ³¹P
(I) ..... a	50	5,57	4,57	4,17	3,58	23,48	1,328	6,57	9,85	—9,04	— 7,7
b	50	5,48	4,58	4,20	3,55	13,77	9,77	6,67	8,01	—8,96	
(II) ..... a	50	5,71	4,71	4,10	0,986	18,66	3,10	5,78	9,66	—9,226	— 105
b	50	5,50	4,60	4,24	3,55	19,46	4,83	6,32	8,75	—9,31	
(III) ..... a	20	5,57	4,57	4,01	0,597	16,13	4,82	6,36	9,64	—8,77	—90,8
b	80	5,43	4,55	4,10	3,17	24,6	2,2	6,4	9,49	—9,30	
(IV)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	—34,2
(V)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	—10,2

(*) En 10^{-6} comptés positivement vers les champs faibles; référence : TMS; solvant : chloroforme deutérié.

(**) En 10^{-6} comptés positivement vers les champs forts; référence : H_3PO_4 à 85 %; solvant : benzène.

(a) H_A; (b) H_K; (c) H_M; (d) $P—H_A$; (e) $P—H_K$; (f) $P—H_M$; (g) $H_A—H_K$; (h) $H_A—H_M$; (i) $H_K—H_M$.

On peut remarquer que, comme dans le cas des dérivés non substitués [3], la nature des substituants fixés sur le phosphore a peu d'influence sur la valeur des constantes de couplage entre les protons portés par les atomes de carbone du cycle; en effet,

$J_{H_A-H_K}$ varie de 5,78 à 6,67,

$J_{H_A-H_M}$ varie de 8,01 à 9,85,

$J_{H_K-H_M}$ varie de 8,96 à 9,31.

Par contre, nous constatons de grandes différences dans les constantes $^3J_{P-H}$ lorsqu'on passe d'un composé à un autre et d'un isomère à l'autre. Ceci montre que la nature du substituant (O, C, N) fixé sur l'atome de phosphore et sa position par rapport au groupement phényle ont une grande influence sur les constantes de couplage $^3J_{P-H}$.

Dans les composés du phosphore trivalent, Kœnig [6] a constaté que les constantes J_{P-H_A} et J_{P-H_K}, pour un même composé, varient en sens inverse de J_{P-H_M} lorsqu'on passe d'un isomère à l'autre et en déduit que les protons A et K sont situés d'un même côté du plan moyen du cycle. Nous avons obtenu le même résultat pour les composés (I) et (III), analogues à ceux de Kœnig, c'est-à-dire dans le cas où un atome d'azote ou d'oxygène est fixé sur le phosphore. Ceci n'est pas vérifié lorsque l'atome de phosphore est porteur d'un atome de carbone [composé (II)]; ce qui laisse supposer que l'électronégativité des substituants fixés sur le phosphore joue un rôle important. Notons aussi que, le déplacement chimique en ^{31}P varie dans le même ordre que l'électronégativité de l'atome fixé sur le phosphore (O, N, C).

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) M. Revel et J. Navech, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 650.
(2) M. Revel et J. Navech, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 706.
(3) M. Revel, M. Bon et J. Navech, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 430.
(4) M. T. Boisdon, A. Munoz et J.-P. Vives, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1570.
(5) J. Devillers, *Thèse*, Toulouse, février 1972.
(6) M. Koenig, *Thèse*, Toulouse, juillet 1972.

Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote,
Chimie physique II,
Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne,
31077 Toulouse-Cedex,
Haute-Garonne.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence de plusieurs formes oxydées du ferrocène en solution.*

Note (*) de MM. **Jacques Lelièvre**, **Claude Le Feuvre** et **René Gaboriaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les solutions bleues obtenues par oxydation du ferrocène (Fc) contiennent essentiellement un dimère semi-oxydé (Fc_2^+), responsable de leur coloration. Divers sels du cation ferricinium (Fc^+) ont été également préparés et leurs solutions (jaunes) permettent d'étudier les transformations mutuelles entre ces diverses espèces.

Diverses expériences effectuées dans le cadre des applications de l'hypothèse de Strehlow ont conduit certains auteurs à conclure que le cation ferricinium n'est pas stable dans les mélanges d'eau et de diméthylsulfoxyde (DMSO) riches en solvant organique et qu'il se dégrade rapidement dans le DMSO pur ([1]). Les composés disponibles commercialement sous le nom de sels de ferricinium sont solubles dans l'eau et l'on constate effectivement que les solutions bleues ainsi obtenues (ou préparées directement par oxydation du ferrocène) virent au jaune par addition de DMSO en quantité suffisante (cf. *fig.* 1). Cependant le retour en milieu plus aqueux fait réapparaître l'espèce bleue quantitativement, même lorsque le sel a été dissout pendant plusieurs semaines dans le diméthylsulfoxyde pur. Un jaunissement analogue, quoique moins intense, se produit en présence de méthanol et l'on constate que l'addition de ferrocène à ces solutions fait réapparaître en grande partie la coloration bleue caractéristique ($\lambda_{max} = 620$ nm).

D'autre part, les solutions aqueuses ou hydroorganiques de ces sels précipitent sous l'action d'hydroxydes ou de fluorures et le précipité obtenu est surmonté d'une solution jaune exempte d'ions Fe^{+++}. Une réacidification ultérieure de ces systèmes permet d'ailleurs d'obtenir à nouveau une solution bleue homogène. L'étude du précipité obtenu dans les conditions précédentes montre, en outre, qu'il contient dans tous les cas une quantité importante de ferrocène alors que ce composé était absent de la solution initiale (ce qui est particulièrement évident dans le cas des solutions aqueuses où il est pratiquement insoluble). Ces particularités, ainsi que d'autres qui seront indiquées plus loin, impliquent qu'il existe plusieurs formes oxydées du ferrocène (Fc) et que l'espèce bleue est un composé complexe contenant la forme oxydée Fc^+ et la forme réduite Fc.

Nous lui attribuons la formule $Fc_2^{?}$. Nous avons en outre préparé divers sels du cation ferricinium Fc^+ dont les solutions sont toujours jaunes et qui, lorsqu'elles contiennent suffisamment d'eau, virent au bleu par addition de ferrocène.

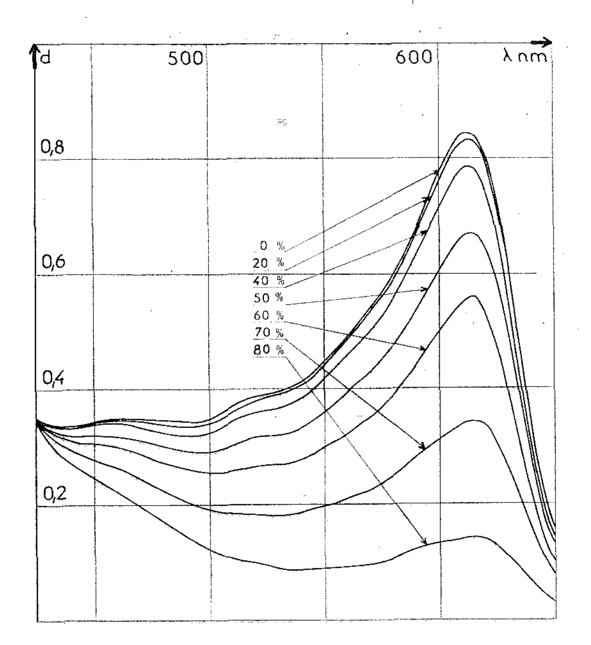


Fig. 1. — Spectres de Fc_2^+ dans les mélanges eau-DMSO.
Le pourcentage en volume de DMSO est indiqué sur la figure.

Les propriétés évoquées précédemment peuvent, alors, être interprêtées de la manière suivante :

L'espèce Fc_2^+ bleue est extrêmement stable en milieu aqueux mais se dismute plus ou moins fortement en présence de solvants organiques, en Fc et Fc^+ (tous les deux jaunes) selon

$$Fc_2^+ \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} Fc + Fc^+.$$

Dans les milieux où cet équilibre n'est pas trop déplacé vers la droite, l'addition de ferrocène fait réapparaître Fc_2^+ par la réaction (2) qui est extrêmement rapide en solution.

De plus, le cation ferricinium Fc^+ est extrêmement sensible à la présence de nombreux complexants anioniques. Par suite, l'addition d'ions OH^- (ou F^-) aux solutions bleues de Fc_2^+ en milieu aqueux ou hydroorganique force la dismutation de ce composé en ferrocène et hydroxyde (ou fluorure) de ferricinium (jaunes) qui précipitent plus ou moins complètement selon la nature du milieu.

Les diverses propriétés que nous venons d'énoncer peuvent être contrôlées par voltampérométrie.

A. *Solutions de sels de ferricinium* Fc^+ (*fig.* 2 A). — En milieu riche en DMSO, on observe une seule vague (I) en réduction à un potentiel différent de l'oxydation du ferrocène (vague II). De plus, l'addition de fluorure fait apparaître une deuxième vague (courbes *a*) correspondant à la réduction du complexe FcF; sa hauteur augmente avec la teneur en ions F^- et elle disparaît derrière le mur du solvant lorsque le milieu est riche en fluorure.

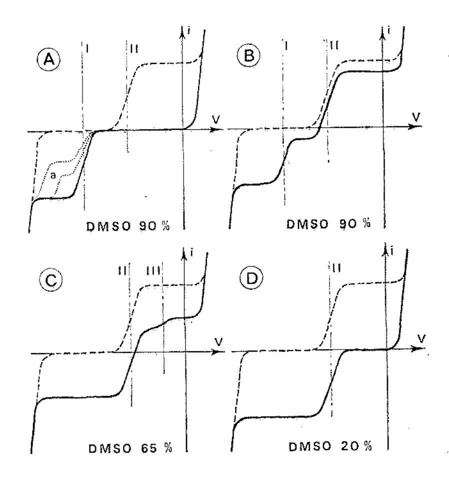


Fig. 2. — Allure des courbes intensité-potentiel du ferrocène et de ses formes oxydées dans les mélanges eau-DMSO.
– – – – – – Courbe obtenue lors de l'oxydation du ferrocène.

B. *Mélanges de ferrocène et de sels de ferricinium* (*fig.* 2 B). — L'addition de ferrocène aux sels de Fc^+ provoque la formation partielle du complexe Fc_2^+ et se traduit par l'apparition d'une deuxième vague (II) en réduction (de Fc_2^+) et en oxydation (du ferrocène excédentaire). Le complexe Fc_2^+ est donc plus aisément réductible que le cation Fc^+ ce qui rend impossible l'oxydation du ferrocène au niveau de la vague I car il se formerait alors du Fc_2^+ immédiatement réductible. Cette oxydation n'a donc lieu qu'au niveau de la vague II qui correspond au processus global (à l'électrode et en solution) :

$$Fc_2^+ + e^- \rightleftharpoons 2\,Fc$$

(et non au système Fc/Fc^+ qui n'est pas réversible dans ces conditions).

C. *Solutions de sels du complexe* Fc_2^+. — En milieu riche en DMSO, les trois espèces sont présentes simultanément par suite de la dismutation et l'on obtient la même courbe qu'en partant de Fc et Fc^+ en

quantités égales (*fig.* 2 B). La vague II présente une hauteur plus grande en oxydation qu'en réduction, ce qui montre que l'équilibre est très fortement déplacé dans le sens de la formation de Fc et Fc^+. Lorsque le milieu s'enrichit en eau (*fig.* 2 C) on observe une nouvelle vague (III) correspondant à l'oxydation du complexe Fc_2^+ en ferricinium. Lorsque la concentration en eau est élevée (*fig.* 2 D), le complexe est extrêmement stable et les vagues I et III correspondent à des potentiels trop élevés en valeur absolue pour pouvoir être observées.

Nous avons préparé divers sels des cations Fc^+ et Fc_2^+ dont les formules ont été confirmées par l'analyse (par exemple : Fc_2I_3, calculé %, C 31,9; H 2,65; trouvé %, C 32,4; H 3,00). De plus, l'analyse du « tétrachloroferrate de ferricinium » commercial (« Alfa Inorganics, Ventron ») donne (%) : C 41,4; H 3,72; Cl 24,6. Ce produit n'a donc pas la formule $FcFeCl_4$ mais c'est le sel de l'espèce intermédiaire : Fc_2FeCl_4.

L'existence de deux stades d'oxydation successifs du ferrocène, confirmée par d'autres manipulations, permet, seule, d'expliquer les particularités de diverses cinétiques d'oxydation de ce composé en phase homogène [2]. L'étude par voltammétrie cyclique (en cours) suggère en outre l'existence, dans certains milieux, d'une forme dimérisée du ferrocène ce qui permettrait de justifier plus aisément la position relative des vagues I et II.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) J. Courtot-Coupez, A. Laouénan et M. Le Démezet, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1475.

(2) C. Le Feuvre et R. Gaboriaud, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972 (à paraître).

Physicochimie des Solutions,
LA 146,
ENSCP,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Attachement dissociatif sur* H_2CO; *formation de* H^- *et* D^- *dans* H_2CO, HDCO, D_2CO. Note (*) de MM. **Michel Tronc** et **Roger Azria**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie l'attachement dissociatif sur H_2CO à l'aide d'un appareil à ionisation totale. On obtient les courbes d'ionisation et la valeur absolue des sections efficaces de formation des ions négatifs. La mesure de l'énergie cinétique des ions nous permet de déduire l'état des fragments formés. Les effets isotopiques pour la formation des ions H^- et D^- dans H_2CO, HDCO et D_2CO sont mesurés à l'aide d'un spectromètre de masse.

Introduction. — Ce travail complète l'étude de l'attachement dissociatif sur H_2S, C_2H_2 et leurs homologues deutériés [(1) à (4)]. L'appareil à ionisation totale et le spectromètre de masse utilisés ont été décrits antérieurement [(1), (3)].

Les trois produits, H_2CO, HDCO et D_2CO, se présentent sous la forme de paillettes ou de poudre; pour obtenir des pressions de quelques Torr dans les ampoules les contenant, nous avons maintenu celles-ci à une température de l'ordre de 80°C; le système d'introduction du gaz était également porté à une température de cet ordre pour éviter tout dépôt.

1. Attachement dissociatif sur H_2CO. — 1° *Spectre des ions négatifs formés : échelle d'énergie.* — La figure représente le courant d'ions négatifs dans H_2CO en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Cette courbe présente trois pics :

— le premier est constitué par des ions H^-;

— le deuxième est constitué essentiellement par des ions O^- et une très petite quantité d'ions CH_2^-;

— le troisième pic est constitué par des ions O^-.

Remarquons que HCO^- n'est pas observé.

L'échelle d'énergie a été obtenue à partir de la courbe d'établissement du courant électronique, mesuré au collecteur, en utilisant la méthode « R. P. D. » (1).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Les potentiels d'apparition théoriques des ions H^- et O^-,

$$[D(H—CHO) — A.E(H)] \quad \text{et} \quad [D(O—CH_2) — A.E(O)]$$

sont respectivement 2,18 et 6,24 eV. Les valeurs D (H—COH) et D ($O—CH_2$) sont obtenues à partir des chaleurs de formation de H_2CO (5), HCO (6), CH_2 (7), H (8) et O (5).

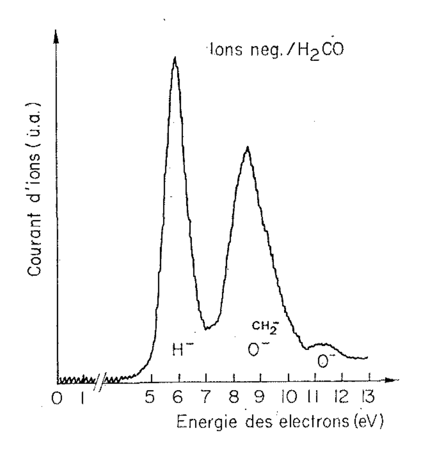
2° *Énergie cinétique des ions* H^- *et* O^- : *États des fragments* HCO *et* CH_2. — La méthode de mesure de l'énergie cinétique des ions a été décrite dans (3).

a. Cas des ions H^-. — Nous avons mesuré une énergie cinétique maximale de 2,4 eV pour les ions H^- à 5,8 eV. A cause de leur masse faible ces ions emportent la presque totalité de l'énergie cinétique disponible après une transition, d'énergie V_e, vers l'état de l'ion H_2CO^- corrélé aux fragments H^- et HCO. Il est possible alors d'écrire :

$$V_e = D\,(HOC\text{—}H) - A.E\,(H) + E_{cin}\,(H^-) + E^*,$$

où E^* est l'énergie interne du fragment HCO.

Cette relation conduit à $E^* = 1{,}2$ eV.



Formation des ions négatifs par attachement dissociatif dans H_2CO.

L'état fondamental du radical HCO est $^2A'$, de conformation coudée, cependant que le premier état électronique excité est $^2A'' - {}^2\Pi^-$ linéaire, situé environ 1,15 eV au-dessus du fondamental [9]. La valeur de E^* observée est donc compatible aussi bien avec la formation de HCO $^2A'$ excité vibrationnellement et rotationnellement, qu'avec la formation de HCO $^2A''$.

TABLEAU I

Seuils, maximums et sections efficaces d'attachement dans H_2CO

H_2CO	Seuil	Maximum	σ Maximum (cm^2)
1er pic.......	$4{,}95 \pm 0{,}1$ eV	$5{,}80 \pm 0{,}1$ eV	$(2{,}1 \pm 0{,}4).10^{-19}$
2e »	$7{,}05 \pm 0{,}1$ eV	$8{,}4 \pm 0{,}1$ eV	$(1{,}3 \pm 0{,}2).10^{-19}$
3e »	–	$11{,}1 \pm 0{,}1$ eV	$\simeq 10^{-20}$

b. Cas des ions O^-. — Pour les ions O^- à 8,4 eV nous avons mesuré une énergie cinétique de 0,9 eV. La conservation de la quantité de mouvement entre les fragments O^- et CH_2 conduit à une valeur d'environ 1,1 eV pour l'énergie cinétique de CH_2. L'énergie cinétique après la transition à 8,4 eV, vers l'état de H_2CO^- corrélé à $O^- + CH_2$ est donc de l'ordre

de 2 eV. Le bilan énergétique montre que le fragment CH_2 ne possède pratiquement pas d'énergie interne.

3° *Sections efficaces d'attachement.* — Nous avons employé la même méthode que celle décrite dans [1] et [3].

La section efficace totale d'ionisation positive à 80 eV a été mesurée directement. Nous obtenons $\sigma^{+}_{80\,eV} = (6 \pm 1).10^{-16}\ cm^2$. La valeur des différentes sections efficaces d'attachement est portée dans le tableau I.

2. Effets isotopiques dans la formation de H^-, D^- dans H_2CO, HDCO, D_2CO. — 1° *Méthode expérimentale.* — A l'aide d'un spectromètre de masse et selon la méthode décrite dans [1] et [2], nous avons mesuré les rapports des sections efficaces de formation des ions H^-, D^-, à 5,8 eV, pour les processus :

$$H_2CO + e \rightarrow H^- + HCO \quad (2\,\sigma_1),$$
$$HDCO + e \rightarrow H^- + DCO \quad (\sigma_2),$$
$$HDCO + e \rightarrow D^- + HCO \quad (\sigma_3),$$
$$D_2CO + e \rightarrow D^- + DCO \quad (2\,\sigma_4).$$

Les concentrations des différents produits ont été mesurées à 11,5 eV en dessous du potentiel d'apparition de DCO^+ (12,9 eV) qui dans le spectre de masse se superpose à H_2CO^+.

Le spectromètre de masse n'étant pas étuvable, et les différents formaldéhydes contenant de l'eau, nous avons dû faire une correction pour les ions H^- provenant de l'eau dont la section efficace à 5,8 eV est environ 10 fois plus grande que celle des ions H^-/H_2CO. Pour cela nous avons mesuré le rapport H^-/H_2O^+ dans le résiduel avant introduction de H_2CO, et la pression d'eau après introduction du formaldéhyde, en mesurant l'intensité des ions (H_2O^+) à 40 eV. Les mesures d'effets isotopiques sont indépendantes du champ extracteur des ions de 2 à 15 V/cm et insensibles à l'énergie d'analyse des ions de 2 000 à 4 000 V.

2° *Résultats.* — Les résultats obtenus figurent au tableau II.

Tableau II

Effets isotopiques

Ions	Énergie (eV)	Effet isotopique	Masse réduite
H^-—D^-	5,8	$\sigma_1/\sigma_2 = 1,2$	$\mu_1 = 0,9666$
		$\sigma_1/\sigma_3 = 1,35$	$\mu_2 = 0,9677$
		$\sigma_1/\sigma_4 = 1,61$	$\mu_3 = 1,8709$
			$\mu_4 = 1,8750$

a. L'effet σ_1/σ_4 est du même type que celui déjà observé pour la formation des ions H^- dans H_2S, H_2O [[4], [9]], NH_3 [10]. Il est dû à la faible valeur de la largeur moyenne d'autodétachement de l'état de H_2CO^-

conduisant à $H^- + HCO$. Le rapport des sections efficaces de formation de D^- de D_2CO et H^- de H_2CO peut se mettre sous la forme (4) :

$$\frac{\sigma_D}{\sigma_H} = \left(\frac{\mu_D}{\mu_H}\right)^{1/4} \exp\left\{-\rho\left[\left(\frac{\mu_D}{\mu_H}\right)^{1/2} - 1\right]\right\},$$

où μ_H et μ_D sont les masses réduites dans un modèle diatomique et ρ est la probabilité de survie de l'ion H_2CO^-. A partir des résultats expérimentaux nous calculons $\rho = 1,6$. La probabilité de survie peut se mettre sous la forme

$$\rho = \frac{\overline{\Gamma}}{\hbar}\tau_s,$$

où $\overline{\Gamma}$ est la largeur moyenne d'autodétachement et τ_s le temps de stabilisation. Nous avons calculé approximativement ce temps dans un modèle diatomique, en prenant pour la courbe de potentiel de H_2CO^- une exponentielle décroissante qui coupe la courbe de Morse du fondamental en R_c : l'ion est stable au-delà de ce point. Nous avons obtenu $\tau_s = 0,43.10^{-14}$ s, ce qui conduit à une largeur moyenne d'autoionisation de 0,25 eV.

b. L'effet intramoléculaire $\sigma_2/\sigma_3 = 1,1$ ne peut pas être interprété dans un modèle diatomique; il faut envisager la dissociation de $HDCO^-$ sur une surface de potentiel répulsive, à point selle, à deux vallées conduisant à $(H^- + DCO)$ et $(D^- + HCO)$ (11).

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) F. Fiquet-Fayard, J. P. Ziesel, R. Azria, M. Tronc et J. Chiari, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 2540.
(2) R. Azria, M. Tronc et S. Goursaud, *J. Chem. Phys.*, 56, 1972, p. 4234.
(3) R. Azria et F. Fiquet-Fayard, *J. Phys.*, 7, n° 33, 1972, p. 663.
(4) M. Tronc, S. Goursaud, R. Azria (à paraître).
(5) Janaf, *Thermochemical Tables*, N. B. S.
(6) Pham Dong, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1965.
(7) W. A. Chupka et C. Lifshitz; *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1109.
(8) C. I. Vedeneyev, L. V. Gurvich, V. N. Contrat'yev, et Y. E. Frankevich, *Bond Energies, Ionization Potentials, Electro-affinities*, Edward Arnold (Publishers) Ltd, 1966.
(9) R. N. Compton et L. G. Christophorou, *Phys Rev.*, 48, 1968, p. 1949.
(10) T. E. Sharp et J. T. Dowell, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 2034.
(11) F. Fiquet-Fayard, M. Sizun et H. Abgrall (à paraître).

Laboratoire
des Collisions électroniques,
Université Paris-Sud,
91405 *Orsay,*
Essonne.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la thermolyse du diphosphate diacide de sodium.* Note (*) de M[lle] **Armelle de Sallier Dupin** et M. **Pierre Dugleux**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude de celle thermolyse montre que, sous vide à l'intérieur d'un certain intervalle de température, la vitesse de réaction décroît lorsque la température augmente. Cette anomalie consécutive à un changement dans le déroulement de la réaction (auto-inhibition), n'est pas observée en présence de vapeur d'eau. Des hypothèses sont émises quant à l'influence de l'eau sur cette thermolyse.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que l'eau exerce sur la thermolyse du diphosphate diacide de sodium $Na_2H_2P_2O_7$ un effet inhibiteur ou promoteur suivant la valeur de la pression de vapeur p. Parallèlement, l'influence de la température sur la vitesse de décomposition sous vide de $Na_2H_2P_2O_7$, sous sa forme α habituelle, a été étudiée. Les thermogrammes (*fig.* 1) représentent à température θ constante, la variation de masse Δm (ou l'avancement réactionnel λ) en fonction du temps t. Ils correspondent à deux types : le premier (A), observé à température relativement basse ($\theta \sim 280^{\circ}C$), est une sigmoïde aplatie; le second (D) est une courbe caractéristique des réactions dont la vitesse décroît continuellement; cette vitesse atteint une valeur très faible pour un avancement réactionnel relativement petit : 0,3 environ à 309°C. Il peut s'agir d'un phénomène d'auto-inhibition sur la cause duquel nous reviendrons. Pour les températures supérieures à 330°C environ, l'allure de la courbe (K par exemple, $\theta = 350^{\circ}C$) est celle de D mais λ atteint rapidement une valeur voisine de 1.

La juxtaposition des thermogrammes A et D met en évidence une anomalie consécutive à leur changement d'allure c'est-à-dire à l'évolution du mode de décomposition du diphosphate : au-delà de l'avancement réactionnel correspondant à leur point de concours O, la vitesse moyenne de décomposition sous vide décroît lorsque la température de réaction croît. Il en est de même pour les vitesses instantanées de réaction et ceci avant que l'avancement n'atteigne la valeur correspondant au point O ainsi qu'il ressort de la comparaison des pentes des tangentes τ et τ'. Cette constatation va permettre d'interpréter le comportement de $Na_2H_2P_2O_7$ à des températures continuement croissantes. En effet, aux deux types de thermogrammes A et D correspondent deux faisceaux de courbes délimitant un domaine d'avancements réactionnels et de températures à l'intérieur duquel une augmentation de θ entraîne une diminution de la vitesse instantanée de réaction. Si, au cours de l'évolution régie par une

loi de chauffe, la réaction atteint un avancement compris dans ce domaine à une température qui y est également située, la vitesse doit décroître temporairement; c'est ce que nous allons constater.

Lorsque le diphosphate α est chauffé sous vide suivant une loi linéaire :

— si la vitesse de chauffe $d\theta/dt$ est suffisamment faible, le thermogramme est une sigmoïde (courbe L, *fig.* 2);

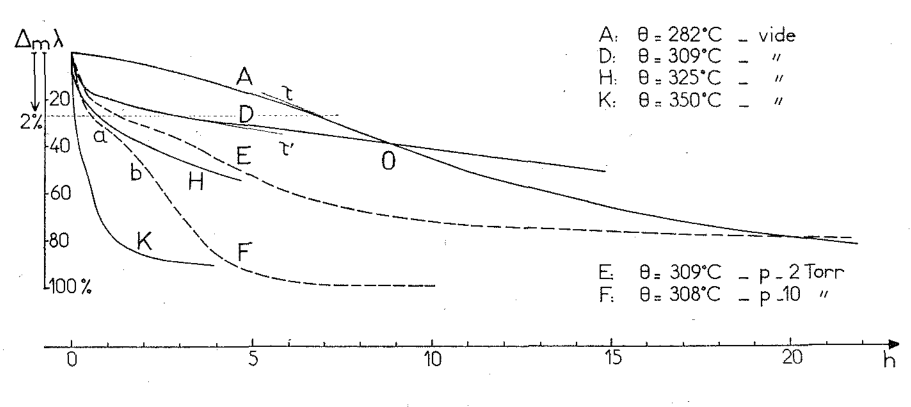


Fig. 1

— si $d\theta/dt$ est plus élevée, l'allure du thermogramme change (courbe N); l'évolution réactionnelle se déroule pour les valeurs moyennes de λ à l'intérieur du domaine (λ, θ) qui vient d'être défini, d'où l'existence du ralentissement *cd* constaté sur les courbes N et P. L'avancement réactionnel à partir duquel se produit ce phénomène est d'autant plus faible que la vitesse de chauffe est élevée, c'est ce que confirme la comparaison des thermogrammes P et N.

Des courbes analogues à N caractérisent également la thermolyse effectuée en présence d'eau sous faible pression, l'interprétation du ralentissement est analogue à la précédente et découle de l'intersection de courbes telles que E et A (*fig.* 1).

Envisageons maintenant l'influence de l'eau en fonction de la température. Pour les faibles valeurs de θ ($\sim$ 280°C), l'évolution isotherme de la réaction est traduite par des thermogrammes conservant la même allure sigmoïde que ceux obtenus lors de chauffages sous vide [2]; il n'y a pas alors de limitation à l'avancement réactionnel. Il en va différemment à température plus élevée : alors que, sous vide, la réaction cesse pratiquement de progresser pour une valeur de λ bien inférieure à l'unité (courbe D, *fig.* 1), elle atteint rapidement son terme lorsque l'action de l'eau est suffisamment promotrice (courbe F, $p = 10$ Torr).

Pour expliquer l'influence de la vapeur d'eau sur la thermolyse du diphosphate diacide de sodium, deux hypothèses sont envisageables et d'ailleurs susceptibles de se compléter. La première selon laquelle l'eau favorise la cristallisation des produits formés; ce fait, mis très nettement en évidence dans l'évolution thermique de $Na_2H_2P_2O_7$ β par suite de la formation d'une phase amorphe, n'est pas prouvé pour $Na_2H_2P_2O_7$ α. La seconde conduisant à présumer l'influence déterminante sur la vitesse

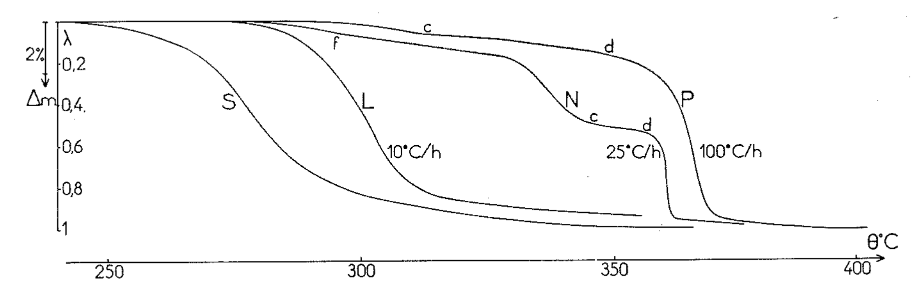


Fig. 2

de réaction d'un film d'eau adsorbée au niveau de l'interface réactionnel. Si cette supposition est exacte, le diphosphate est initialement recouvert d'une pellicule d'eau, probablement chimisorbée. Lorsque la réaction progresse, la quantité d'eau présente à l'interface diminue rapidement (et par conséquent la vitesse) si p est inférieur à une valeur qui dépend de θ en y comprenant le vide. Le phénomène d'auto-inhibition dont il a été question plus haut trouve ainsi une explication. Mais il n'est pas possible de dire si une relation existe entre le ralentissement temporaire constaté en présence d'eau (portion *ab* de la courbe F par exemple) et celui, permanent, observé sous vide (courbe D). L'effet endothermique dû à la rapidité de la réaction à son début ne semble pas pouvoir être assez important ni se manifester pendant une durée assez longue pour rendre toujours compte de ce ralentissement.

Il faut ajouter à tout ce qui précède que la vitesse de réaction ne dépend pas uniquement des conditions dans lesquelles s'effectue la thermolyse mais aussi de la nature du ou des phosphates condensés qui se forment à l'instant considéré [([3]), ([4])] ces deux incidences étant évidemment étroitement liées. C'est probablement la cause du très faible ralentissement observé en *f* sur le thermogramme N. Quant à l'emplacement de chacune des courbes dans le diagramme (λ, θ) (*fig.* 2), il dépend de la réactivité du diphosphate initial. Les thermogrammes L, N, P, correspondent à une même souche préparée par décomposition à l'air de $NaH_2PO_4\ 2\ H_2O$ tandis que S représente la thermolyse (13°C/h) d'un diphosphate obtenu par

chauffage sous vide de NaH_2PO_4; ainsi la valeur de $d\theta/dt$ au-delà de laquelle le thermogramme cesse d'être une sigmoïde et prend une forme telle que celle de N est d'autant plus élevée que la réactivité du diphosphate est plus grande.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) A. DE SALLIER DUPIN et P. DUGLEUX, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1211.
(2) *Ibid.*, figure 2.
(3) A. DE SALLIER DUPIN, B. HOGNON et A. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1491.
(4) M. PORTHAULT, *Thèse*, Lyon, 1962, chap. V.

Laboratoire de Chimie
de l'École des Mines,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75006 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Propriétés électrochimiques de modèles de membranes biologiques. Membranes lipidiques. Action de phénothiazines substituées sur le potentiel de membrane.* Note (*) de M. **Benjamin Schreiber** et **Gabriel Richert**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de l'effet de deux phénothiazines N-substituées, de formule très voisine et dont l'une, la chlorpromazine, possède une activité pharmacologique, sur le potentiel de membrane d'un modèle de membrane biologique. La membrane sépare deux compartiments dont l'un contient des ions sodium, l'autre des ions potassium à concentration équimolaire. L'addition des phénothiazines respectives soit d'un côté, soit de l'autre de la membrane perturbe fortement le potentiel d'équilibre initial, l'addition du côté contenant les ions sodium inversant ce potentiel. L'addition du côté contenant les ions potassium donne des résultats plus réguliers et permet de déceler une légère différence de comportement entre les deux phénothiazines.

L'action des phénothiazines substituées sur les membranes biologiques a été étudiée par de nombreux auteurs [(1) à (5)]. Les conclusions que l'on peut tirer de telles études sont souvent divergentes du fait de la grande complexité des matériaux biologiques. On peut espérer éviter ces inconvénients en utilisant un modèle de membrane simplifié, présentant un certain nombre des caractéristiques physicochimiques des membranes naturelles, pour ces études. Le modèle de membrane lipidique décrit antérieurement [(6), (7)] que nous utilisons ici répond, en ce qui concerne ses propriétés électrochimiques, à cette exigence. Il est formé d'une membrane d'acide oléique emprisonné dans du collodion. On obtient un potentiel de membrane stable $E_m = 38 \pm 2$ mV, quand la membrane sépare un compartiment rempli de KCl 0,1 M d'un compartiment NaCl 0,1 M et après 24-25 h de contact avec ces solutions; nous nommerons ce potentiel de membrane : le potentiel d'équilibre, E_{me}. Le compartiment contenant Na^+ est positif par rapport à celui contenant K^+.

S

—Cl

$N—(CH_2)_n—\overset{+}{N}—(CH_3)_2, \bar{Cl}$

H

$n = 3$ pour la chlorpromazine,
$n = 4$ pour le « RP 4684 ».

Nous avons étudié l'action de l'addition respective, à l'un ou l'autre de ces compartiments, de deux phénothiazines N-substituées sur l'évolution du potentiel E_m en fonction du temps.

Les phénothiazines utilisées, la chlorpromazine et le produit « RP 4684 », étaient dues à l'obligeance de la Société « Rhône-Poulenc ». Fournies

dans un état de pureté voisin de 99,7 %, elles ne se distinguent l'une de l'autre, que par la présence d'un groupement CH_2 supplémentaire dans la chaîne substituée du produit « RP 4684 ».

Nous ajoutons respectivement ces produits soit du côté K^+ soit du côté Na^+ de la membrane, de façon à obtenir dans chaque cas une concentration de 10^{-3} M en phénothiazine dans le compartiment considéré. Selon le côté de la membrane auquel on ajoute ces produits, on obtient des résultats différents, mais dans les deux cas, il y a une brusque variation du potentiel E_m dès l'addition de la phénothiazine utilisée.

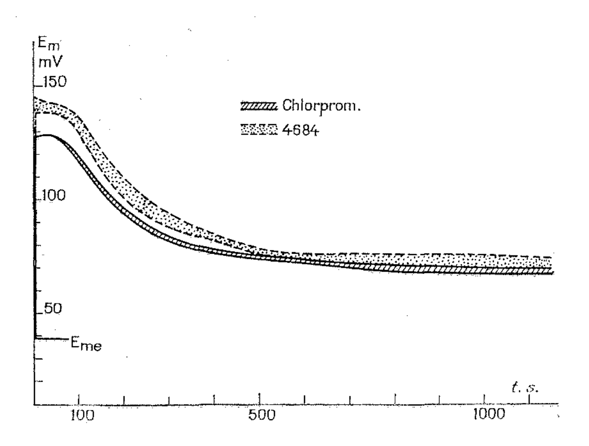


Fig. 1. — Courbes potentiel de membrane E_m-temps dans le cas de l'addition des phénothiazines respectives au compartiment contenant KCl 10^{-1} M.

Si l'addition a lieu dans le compartiment contenant K^+, elle provoque une augmentation immédiate du potentiel E_m suivie d'une lente décroissance. Au bout de plusieurs heures le potentiel tend à rejoindre le potentiel d'équilibre initial.

Toutes conditions égales, cette variation de E_m dépend de la constitution chimique de la phénothiazine ajoutée. La figure 1 montre l'effet obtenu avec les deux phénothiazines étudiées. La différence de comportement des deux produits est perceptible pendant les premières centaines de secondes après l'addition, après, les courbes tendent à se rejoindre. Les courbes montrées représentent les limites maximales de dispersion des résultats pour une série de huit essais chaque fois et pour une même qualité de membrane; les points expérimentaux se trouvent à l'intérieur des parties hachurées. Le produit « RP 4684 » exerce une action légèrement plus forte sur la variation de E_m que la chlorpromazine. Quand les phénothiazines sont ajoutées au compartiment contenant Na^+ il y a une brusque chute du potentiel E_m allant jusqu'à l'inversion des polarités des deux

côtés de la membrane; le compartiment Na^+ devient négatif par rapport au compartiment K^+. Cette variation n'est pas exactement symétrique de la première, de plus (*fig.* 2) les résultats sont très dispersés et quantitativement peu reproductibles. D'autre part, les potentiels E_m ne tendent pas, de façon appréciable à revenir au voisinage de leur valeur d'équilibre.

Dans l'état actuel de cette étude, nous proposons d'expliquer la brusque variation du potentiel E_m, immédiatement après l'addition de la phénothiazine considérée, par une adsorption de cette dernière à l'interface membrane-électrolyte, adsorption conditionnée, entre autres, par le nombre

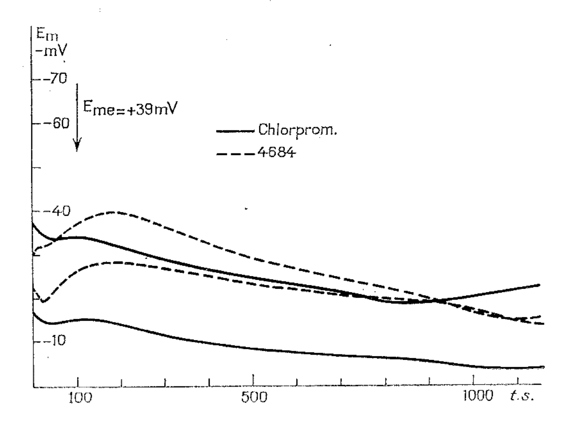


Fig. 2. — Courbes potentiel de membrane E_m-temps dans le cas de l'addition des phénothiazines respectives au compartiment contenant NaCl 10^{-1} M.

de groupements hydrophobes CH_2 dans la chaîne substituée, et suivie d'un échange entre l'ion K^+, respectivement Na^+, et l'ion phénothiazinium. Ce dernier venant à remplacer l'ion alcalin, change l'état énergétique de l'interface, d'où variation du potentiel E_m. Le stade suivant, est une pénétration un peu plus lente des ions phénothiazinium dans les premières couches de la membrane avec échange des quelques ions alcalins qui s'y trouvent liés, puis la lente diffusion de la phénothiazine à travers la masse de la membrane (descente progressive de E_m vers le potentiel d'équilibre). Dans cette hypothèse, la valeur de la variation brusque de E_m, immédiatement après l'addition de la phénothiazine dépend de l'état physico-chimique de la surface de la membrane.

Enfin, le comportement particulier des phénothiazines en présence des ions Na^+ de la surface et à l'intérieur de la membrane semble être lié au degré d'hydratation plus important de cet ion que celui de l'ion K^+.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) H. H. HILLMAN, W. J. CAMPBELL et H. MC ILWAIN, *J. of Neurochemistry*, 10, 1963, p. 325.

(2) H. MC ILWAIN, *Proceedings Internat. Pharmacol.*, Meeting 2nd, Prague, 1963, publ. 1964, p. 31.

(3) A. R. FREEMAN et M. A. SPIRTES, *Biochem. Pharmacol.*, 12, 1963, p. 47.

(4) A. R. FREEMAN et M. A. SPIRTES, *Biochem. Pharmacol.*, 12, 1963, p. 1235,

(5) Z. FUKS, R. C. LANMAN et L. S. SCHANKER, *Int. J. Neuropharmacol.*, 3, 1964, p. 623.

(6) M. DUPEYRAT et M. C. MENETRIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4734.

(7) M. DUPEYRAT et B. SCHREIBER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 50, 1968, p. 1513.

Laboratoire d'Électrolyse
du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*,
92190 *Bellevue, Hauts-de-Seine*
et
Institut National
de Recherche Chimique appliquée,
91710 *Vert-le-Petit*,
Essonne.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique des propriétés de catalyse électrochimique des trioxydes de tungstène sous-stœchiométriques.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Alquié**, MM. **Gilles Crépy** et **Claude Lamy**, présentée par M. Georges Champetier.

Des électrodes réalisées avec des oxydes WO_{3-x} sont de bons catalyseurs d'oxydation de l'hydrogène en milieu aqueux acide. Par contre, leur activité pour la réduction de l'oxygène est quasi nulle. Cette activité catalytique est en accord avec les résultats des mesures d'adsorption de ces gaz par résonance électronique.

Il a été montré précédemment (1) par RPE que les oxydes de tungstène sous-stœchiométriques WO_{3-x} (x variant de 2.10^{-4} à 10^{-2}) ont des propriétés catalytiques pour l'adsorption de l'hydrogène, ou de l'oxygène en phase gazeuse. Par ailleurs, la stabilité élevée de ces oxydes au contact d'une phase d'électrolyte aqueux acide, et leur structure électronique variable avec la composition (2) en font une classe de composés intéressants pour des études de catalyse électrochimique. Cependant, les seules études électrochimiques effectuées actuellement concernent la structure de l'interphase WO_3 monocristallin-électrolyte sans transfert de charge (3), et la cinétique d'oxydation de l'hydrogène à des électrodes WO_2 et WO_3 (4).

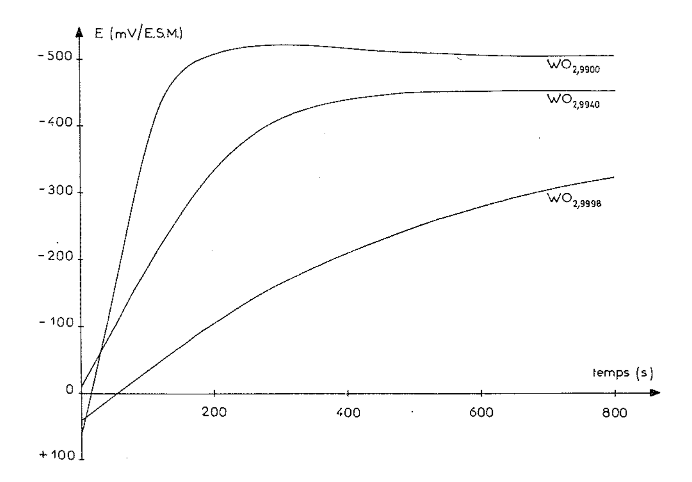


Fig. 1. — Évolution du potentiel pendant la première adsorption d'hydrogène.

L'objet de cette Note est d'exposer des résultats concernant l'étude par RPE de l'activité électrochimique en milieu H_2SO_4 0,1 N de poudres d'oxydes sous-stœchiométriques ($WO_{2,9998}$, $WO_{2,9940}$, $WO_{2,9900}$), et de comparer ces résultats à ceux précédemment obtenus en phase gazeuse (1).

Les mesures de RPE sont réalisées, à température ambiante, dans la cellule adaptée au spectromètre, en même temps que les mesures électrochimiques suivantes. Tout d'abord, l'électrode, préparée selon la méthode exposée dans la Note précédente [1], est mise en contact avec l'électrolyte désaéré par un courant d'argon. L'hydrogène est alors introduit, et la cinétique de sa première adsorption est suivie en enregistrant l'évolution du potentiel de l'électrode (*fig.* 1). Après sa désorption sous atmosphère d'argon, l'oxygène est introduit, et la cinétique de son adsorption est mesurée pareillement. Puis l'oxygène étant désorbé sous argon, les courbes

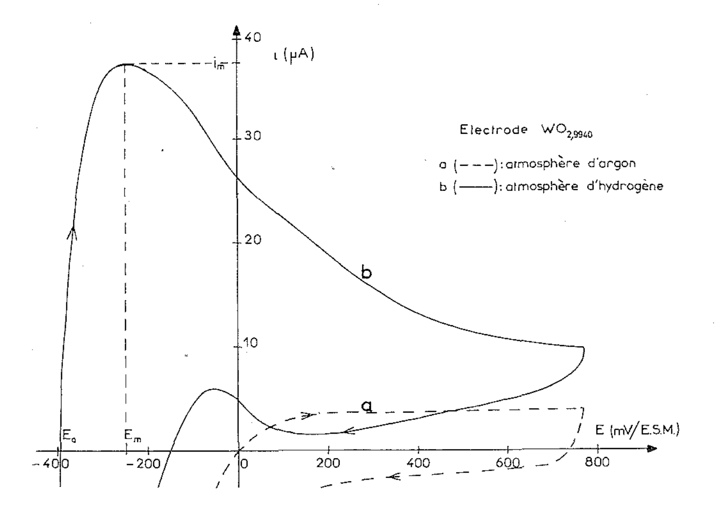


Fig. 2. — Courbes intensité-potentiel en régime potentiodynamique ($v \approx 30$ mV/s).

courant-tension potentiodynamiques sont enregistrées (*fig.* 2 *a*). Ensuite l'hydrogène est réadsorbé (deuxième adsorption) et les courbes intensité-potentiel sont obtenues (*fig.* 2 *b*). Enfin, après désorption de l'hydrogène, on fait adsorber l'oxygène et on enregistre les courbes courant-tension.

Pour comparer d'une manière quantitative l'activité électrochimique des trois oxydes, les paramètres suivants sont déterminés : sur les courbes d'évolution du potentiel, la vitesse initiale d'adsorption v_{ad} et le potentiel final obtenu E_f; sur les courbes courant-tension, le potentiel à courant nul E_0, et les coordonnées (i_m, E_m) du maximum de courant (tableau I).

Pendant les mesures électrochimiques, les spectres RPE de l'électrode sont enregistrés, et exploités de la manière usuelle (tableau II). Le nombre de centres est calculé ici en prenant la constante d'étalonnage

$$k_0 \approx 2.10^{14}\ \text{cm}^{-1}.\text{G}^{-2}$$

(pertes diélectriques dues à l'électrolyte). Ainsi la présence de l'électrolyte modifie très peu les spectres de RPE : raie Lorentzienne, temps de relaxation

TABLEAU I

Paramètres électrochimiques de la réaction de l'hydrogène (*)

Électrode	1re adsorption v_{ad} (mV/s)	1re adsorption E_f (mV)	2e adsorption v_{ad} (mV/s)	2e adsorption E_f (mV)	Courbes courant-tension E_0 (mV)	Courbes courant-tension η_m (mV)	Courbes courant-tension i_m (μA)	i_m/v_{ad}
$WO_{2,9998}$ non traité.	–	–	2,7	—470	—440	40	10	–
$WO_{2,9998}$ traité.....	–	–	15	—525	—490	80	14	–
$WO_{2,9998}$..........	0,5	—420	15	—500	—485	70	10,5 (**)	21
$WO_{2,9940}$..........	1,8	—450	10	—475	—395	145	37 (**)	20,6
$WO_{2,9900}$..........	4,6	—500	1,3	—460	—450	175	105 (**)	22,8

(*) Potentiels mesurés par rapport à une électrode de référence à sulfate mercureux (E. S. M.).

(**) Les courants sont ramenés à 20 mg d'oxyde.

voisins, bien que la largeur de raie diminue un peu, facteur g très légèrement supérieur, même nombre de centres sous argon. L'interaction de l'électrolyte avec la surface de l'oxyde serait ainsi une adsorption physique. Cependant, si la chimisorption de l'hydrogène se fait toujours selon le mécanisme usuel [1], le proton doit s'adsorber solvaté ($H_3O^+_{ad}$), car la variation ($\approx 2.10^{15}$) du nombre de centres pour $WO_{2,9900}$ est de l'ordre

TABLEAU II

Paramètres RPE des oxydes de tungstène sous-stœchiométriques

Composé étudié	Conditions de mesures	ΔH (G)	T_1 (10^{-7} s)	T_2 (10^{-8} s)	g	N_c ($10^{15}/cm^3$)
$WO_{2,9998}$	Sans électrolyte + Ar...	1,25	1,1	5,4	2,0029	0,025
	Electrolyte + Ar.......	0,88	1,2	7,75	2,0032	0,020
	» + H_2.......	0,89	1,0	7,4	2,0033	0,030
	» + O_2.....	La raie disparaît				
$WO_{2,9940}$	Sans électrolyte + Ar...	2,3	4,9	3,0	2,0020	0,8
	Électrolyte + Ar.......	3,0	6,75	2,3	2,0031	0,8
	» + H_2.......	3,0	6,1	2,3	2,0031	1,5
	» + O_2.......	2,8	5,25	2,3	2,0028	0,67
$WO_{2,9900}$	Sans électrolyte + Ar...	3,3	8,2	2,0	2,0029	1,6
	Électrolyte + Ar.......	2,9	8,8	2,5	2,0031	1,7
	» + H_2.......	2,9	7,55	2,3	2,0032	3,9
	» + O_2.......	3,1	6,75	2,0	2,0022	1,8

de la quantité nécessaire à la formation d'une monocouche. Ainsi la pénétration du proton à l'intérieur du réseau n'est plus possible, contrairement à son comportement en phase gazeuse où la variation du nombre de centres est beaucoup plus importante. De plus, la désorption de l'hydrogène par l'argon est beaucoup plus difficile en présence d'électrolyte, car l'intensité

du spectre de RPE ne revient pas à sa valeur initiale. Par ailleurs, alors qu'en phase gazeuse l'adsorption d'oxygène se fait jusqu'à saturation des sites pour x élevé ([1]), elle ne se fait pratiquement pas en phase électrolytique. Ceci peut s'expliquer par le blocage des sites par adsorption de l'électrolyte (eau par exemple), cette dernière se faisant plus facilement si x est grand.

L'effet du prétraitement décrit précédemment ([1]) sur l'activité électrochimique est visible sur le tableau I pour $WO_{2,9998}$. La vitesse d'adsorption est augmentée ainsi que le courant d'oxydation, tandis que le potentiel limite d'adsorption est plus négatif. Ces résultats sont en accord avec les mesures de RPE et prouvent que le prétraitement élimine les gaz adsorbés bloquant certains sites réactionnels. De plus, la comparaison des lignes 2 et 3 du tableau I ($WO_{2,9998}$) montre la reproductibilité des résultats.

Les résultats des mesures électrochimiques indiquent que la vitesse de première adsorption est plus élevée si x est plus grand, alors que la vitesse de la deuxième diminue si x croît. Il a été vérifié que ce comportement est dû à de l'oxygène non désorbé introduit entre les deux adsorptions. Cependant, le courant d'oxydation augmente avec x ainsi que la surtension $\eta_m = E_m - E_0$. De plus, le rapport de l'intensité du courant à la vitesse de première adsorption est pratiquement constant (*cf.* tableau I), ce qui prouverait que l'étape d'adsorption est limitative.

Par ailleurs, ces électrodes sont pratiquement inactives pour l'adsorption et la réduction de l'oxygène, ce qui pourrait résulter d'un blocage des sites actifs par adsorption de l'électrolyte.

En conclusion, l'activité catalytique des oxydes de tungstène WO_{3-x} (avec x variant de 2.10^{-4} à 10^{-2}) est assez importante pour la réaction de l'hydrogène, en accord avec les résultats obtenus pour WO_3 et WO_2 ([4]), mais elle est pratiquement nulle pour la réaction de l'oxygène. De plus, ces résultats sont conformes aux mesures d'adsorption de ces gaz par RPE : l'effet catalytique est relié à la quantité de centres paramagnétiques.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

([1]) A. M. ALQUIÉ et C. LAMY, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1207.

([2]) M. J. SIENKO et J. M. BERAK, dans *The chemistry of extended defects in non-metallic solids*, édité par L. EYRING et M. O'KEEFE, North Holland, Amsterdam, 1970, p. 541.

([3]) A. M. BATICLE, PH. LEMASSON, P. VENNEREAU et J. VERNIÈRES, Communication aux journées S. F. E./S. F. R., Paris, novembre 1970 (*Revue générale d'Electricité*, 1971).

([4]) G. FEUILLADE, J. BOUET et B. CHENAUX, *Electrochim. Acta*, 15, 1970, p. 1527.

Laboratoire
d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*,
92190 *Bellevue*,
Hauts-de-Seine.

MÉTALLURGIE. — *Déformation par bandes Piobert-Lüders observée sur des composites de solidification orientée.* Note (*) de MM. **Hervé Bibring**, **Maurice Rabinovitch** et **Tasadduq Khan**, présentée par M. Robert Legendre.

Dans deux Notes précédentes [(1), (2)], nous avons décrit le comportement en traction de certains composites à base de cobalt ou de nickel renforcés par des fibres monocristallines de carbures de métaux de transition (TaC, NbC, TiC, etc.). L'objet de cette Note est d'apporter de nouvelles précisions sur le mode de déformation en traction de ces matériaux.

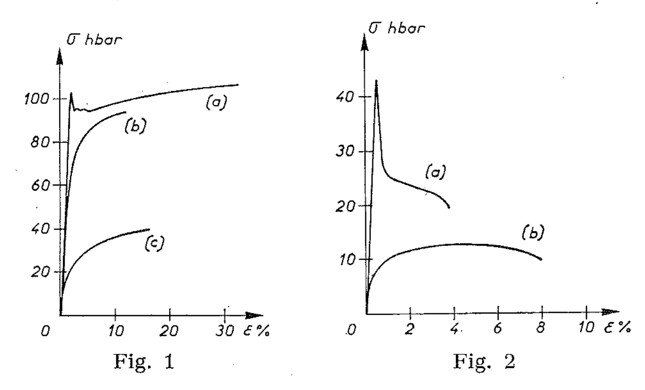


Fig. 1. — Courbes de traction à l'ambiante : (*a*) composite Co, Cr, Ni-Tac vierge; (*b*) composite Co, Cr, Ni-TaC à fibres préalablement fragmentées; (*c*) matrice orientée seule.

Fig. 2. — Courbes de traction à 1000°C : (*a*) composite Co, Cr, Ni-TaC vierge; (*b*) composite Co, Cr, Ni-TaC à fibres préalablement fragmentées.

Nous allons d'abord décrire les observations expérimentales effectuées sur les composites à base de cobalt, tractionnés à différentes températures :

a. Quelle que soit la température d'essai, les courbes contrainte-allongement présentent toujours un crochet de traction correspondant à la rupture des fibres dans une section entière de l'éprouvette. Les courbes de traction du composite Co, Cr, Ni-TaC, à température ambiante [*fig.* 1, courbe (*a*)] ou à 1000°C [*fig.* 2, courbe (*a*)] sont représentatives des composites à matrice plus simple (Co, Cr) ou plus complexe (Co, Cr, Ni, W) renforcés aussi bien par des fibres de TaC (environ 12 % vol.) que de NbC.

L'examen des éprouvettes plates, polies préalablement à l'essai, montre que l'apparition du crochet de traction coïncide avec le déclenchement d'une bande de déformation du type Piobert-Lûders. Partant d'un point de concentration de contraintes, le plus souvent un congé de l'éprouvette et inclinée sensiblement à 45° de l'axe de traction, la bande traverse toute

la section du fût (*fig.* 3). Sur la figure 4, on peut voir la configuration de l'amorce de ces bandes lorsque la zone de concentration des contraintes a été provoquée par un trou percé intentionnellement au centre du fût.

L'analyse plus détaillée de ces bandes de déformation apporte de nouvelles précisions :

1° les bandes sont constituées de lignes de glissement dans la matrice (*fig.* 5). Dans les matrices de structure cubique à faces centrées (comme ici dans le cas du Co, Cr, Ni-TaC) les plans de glissement sont du type { 111 };

2° à l'intérieur des bandes toutes les fibres sont fractionnées; les ruptures des fibres ont toujours lieu à l'intersection des lignes de glissement dans la matrice avec les fibres.

b. Sur les éprouvettes tractionnées entre la température ambiante et 650°C, on constate que la bande de déformation se propage tout le long du fût à contrainte quasiment constante. La propagation de la bande qui correspond au palier de la courbe de traction (*fig.* 1 *a*) entraîne une fragmentation progressive des fibres dans toute la partie utile de l'éprouvette. Le palier est suivi d'une période de consolidation conduisant à la rupture avec un allongement réparti, inhabituel dans le cas d'un composite, de l'ordre de 20 à 30 %.

c. A température plus élevée, la bande de déformation ne se propage plus sur toute la longueur de l'éprouvette; la rupture intervient dans ce cas sans consolidation (*fig.* 2 *a*). Un comportement analogue est observé sur les composites plus simples, comme le Co-TaC ou le Ni-NbC, dès la température ambiante.

Discussion. — Les premières études du comportement en traction des composites ont pris pour modèle les composites synthétiques ([3]). Dans ces analyses, basées sur le concept du transfert de charge de la matrice aux fibres, on aboutit à une loi simple obéissant à la règle des mélanges où une propriété du composite se calcule par la somme des propriétés correspondantes de chacune des phases, pondérées par les fractions volumiques.

Cette approche macroscopique a permis de décrire de façon satisfaisante le comportement de nombreux composites synthétiques.

Par contre, les observations précédentes montrent que le comportement original des composites de solidification étudiés ici ne peut être interprété

Explication des Planches

Fig. 3. — Bande de déformation formée dans une éprouvette du composite Co, Cr, Ni-TaC, traction à 700°C, interrompue avant rupture.

Fig. 4. — Bande de déformation amorcée par la présence d'un trou; composite Co, Cr, Ni-TaC, traction à l'ambiante interrompue avant rupture.

Fig. 5. — Glissement { 111 } de la matrice et rupture des fibres. Composite Co, Cr, Ni-TaC, traction à l'ambiante.

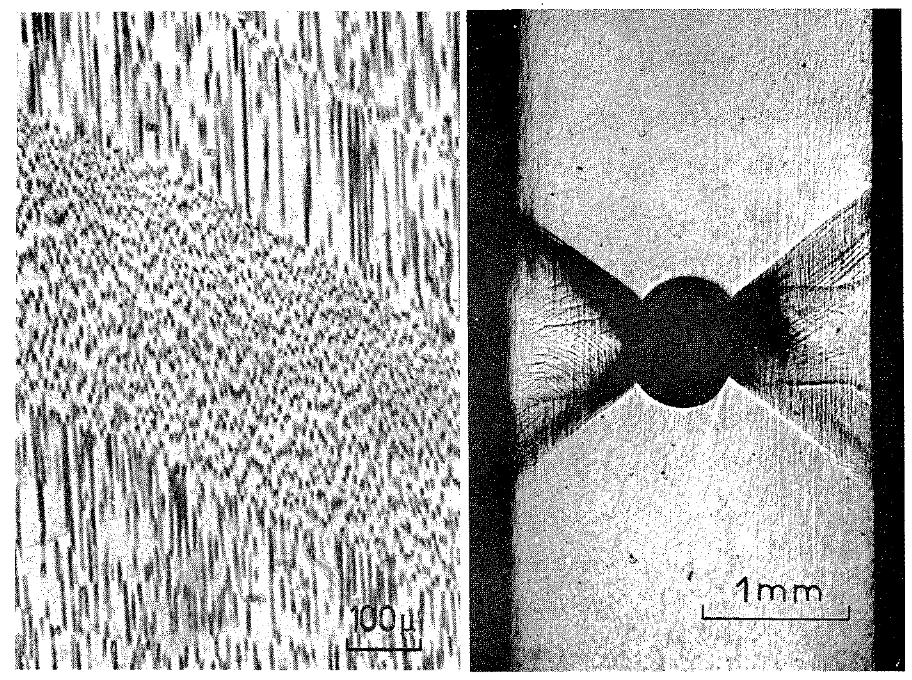


Fig. 3 Fig. 4

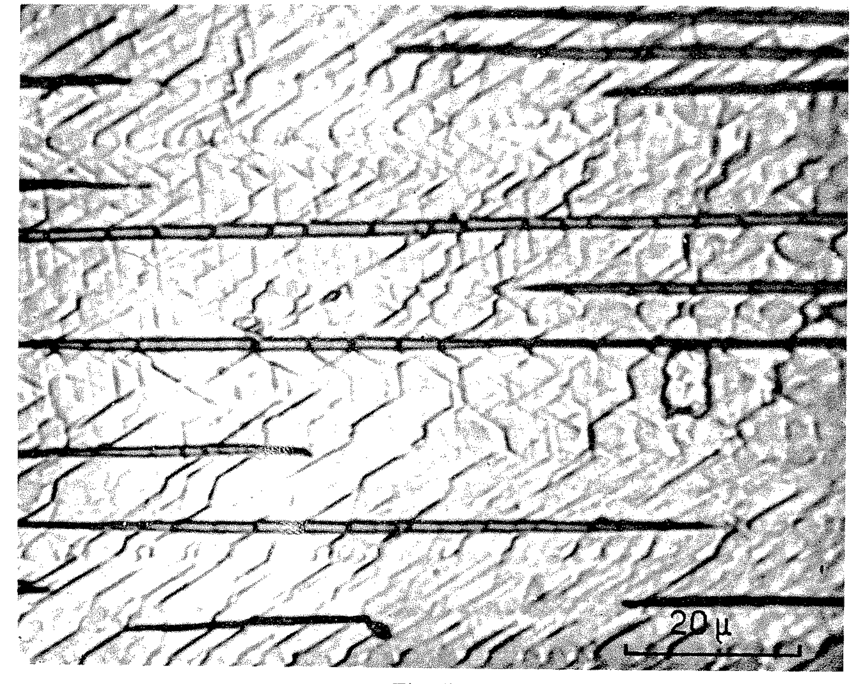


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 6. — Composite Ni, Co, Cr, Al-TaC après rupture en traction à l'ambiante. Concentraction de contraintes dans la matrice et bandes de dislocation dans la fibre.

Fig. 7. — Rupture des fibres associées au glissement de la matrice. Composite Ni, Co, Cr, Al-TaC rompu en traction à l'ambiante.

à la lumière de la loi des mélanges qui ne tient pas compte d'une interaction rhéologique entre les deux phases. Les faits expérimentaux sont les suivants :

a. Dans le composite Co, Cr, Ni-TaC, tractionné à des températures inférieures à 700°C, la rupture des fibres dans une section de l'éprouvette n'entraîne pas la rupture de la matrice; cela laisse supposer que la matrice est fortement durcie par la présence des fibres, hypothèse vérifiée par l'expérience.

A cet effet, des éprouvettes du composite Co, Cr, Ni-TaC ont été déformées en traction jusqu'à la fin du palier de manière à morceler toutes les fibres en petits fragments ne participant plus au transfert de la charge. Après un recuit à 1000°C, ces mêmes éprouvettes ont subi un nouvel essai de traction jusqu'à la rupture à la température ambiante, à 650 et 1000°C. Les contraintes de rupture entre 20 et 650°C sont très voisines des contraintes au crochet des courbes de traction du composite dans le même intervalle de température (*fig.* 1 *b*). De plus, la matrice avec fibres fragmentées (*fig.* 1 *b*) présente un net durcissement par rapport à la courbe de la matrice orientée seule (*fig.* 1 *c*).

Ces résultats montrent que dans ce domaine de température le renforcement du matériau est essentiellement dû au durcissement de la matrice par la présence des fibres et non pas au mécanisme de transfert de la charge. Néanmoins, la présence de fibres quasi continues permet d'atteindre une limite élastique plus élevée.

En revanche, au-delà de 650°C, la matrice perd rapidement sa capacité de consolidation. Des essais de traction effectués à 1000°C sur le composite Co, Cr, Ni-TaC avec fibres préalablement fragmentées montrent que la contrainte de rupture dans ce cas atteint à peine le tiers de la contrainte supportée par le composite vierge au crochet de traction (*fig.* 2 *b*).

Pour un tel écart entre les charges de rupture du composite et de la « matrice », la rupture des fibres dans une section entraîne la rupture du composite. Au-delà de 650°C, le durcissement de la matrice perd son efficacité au profit du renforcement par le transfert de charge. Ainsi, à 1000°C, la charge est essentiellement supportée par les fibres et l'avantage des composites de solidification devient manifeste.

b. En ce qui concerne la propagation de la bande de Lüders il est nécessaire que la matrice soit suffisamment durcie afin de pouvoir supporter la charge au moment de la rupture des fibres au crochet. C'est le cas des composites à matrice complexe Co, Cr-TaC et Co, Cr, Ni-TaC par exemple,

jusqu'à 650°C. Lorsque cette condition n'est plus satisfaite, par exemple au fur et à mesure que la capacité de durcissement de la matrice décroît avec l'élévation de la température, la propagation de la bande intéresse une partie de plus en plus réduite du fût. Une instabilité de déformation accompagne alors cette propagation (*fig.* 2 *a*). Dans les systèmes à matrices plus simples (Co-TaC, Ni-NbC, etc.) ce phénomène peut intervenir dès la température ambiante.

c. Enfin, le mécanisme de l'initiation de la bande Lüders se décrit aisément à la lumière de nos expériences. Dans la partie pseudo-élastique de la courbe de traction, des empilements de dislocations se forment dans la matrice contre les fibres. Ces empilements exercent localement sur les fibres une cission proportionnelle au produit du nombre de dislocations par la contrainte appliquée.

La rupture des fibres intervient lorsque la somme de cette cission et de la contrainte extérieure appliquée due aux empilements, atteint la limite de rupture des fibres. La figure 6 montre des boucles de dislocations formées dans une fibre de TaC aux points de concentration des contraintes à l'interface. Cette figure correspond à une éprouvette du composite Ni, Co, Cr, Al-TaC tractionnée à l'ambiante. Le mécanisme est le même que dans les composites à base de cobalt mais ici il n'y a pas de défauts d'empilements dans la matrice qui pourraient masquer la relation entre la formation des dislocations dans les fibres et la concentration des contraintes à l'interface. On voit de même, sur la micrographie électronique de la figure 7, qu'à chaque rupture des fibres sont associés des glissements dans la matrice.

En conclusion, les fibres jouent le rôle d'obstacles au mouvement des dislocations dans la matrice ce qui entraîne le déclenchement d'une bande de Lüders. Le durcissement de la matrice dû à la présence des fibres est considérable jusqu'à des températures moyennes et permet dans certains cas la propagation de la bande de déformation.

A haute température, le durcissement perd son efficacité et le renforcement par transfert de charge devient le facteur dominant.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) H. Bibring, G. Seibel, M. Rabinovitch et J. L. Martin, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1937.

(2) H. Bibring, G. Seibel et M. Rabinovitch, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1521.

(3) A. Kelly et G. J. Davies, *Metallurgical Reviews*, 10, n° 37, 1965, p. 1.

Office National
d'Études et de Recherches Aérospatiales
(ONERA),
92320 *Châtillon*,
Hauts-de-Seine.

MÉTALLURGIE. — *Structure et composition de certaines phases de Laves et mise en évidence de phases χ dans les alliages* Fe-Mn-Ti. Note (*) de MM. **Joël Marandel**, **Bernard Schmitt** et **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours de l'étude du durcissement par précipitation d'alliages ferreux ferritomartensitiques et martensitiques, contenant du manganèse et du titane, nous avons montré l'existence, à l'équilibre, de phases intermétalliques du type Fe_2Ti, et, dans certains cas, d'une phase déjà mise en évidence par d'autres auteurs mais jusqu'alors non identifiée.

Afin de mieux connaître la constitution de ces phases, nous avons entrepris l'étude systématique d'alliages ternaires Fe-Mn-Ti au voisinage de la composition Fe_2Ti. Dans ce but, nous avons élaboré au four à induction une série de lingotins de 30 g d'alliages Fe-Mn-Ti à teneurs variables en manganèse.

Les différentes phases intermétalliques, présentes dans les alliages, ont été analysées à la microsonde de Castaing. Après correction par la méthode Z. A. F., nous obtenons les résultats suivants :

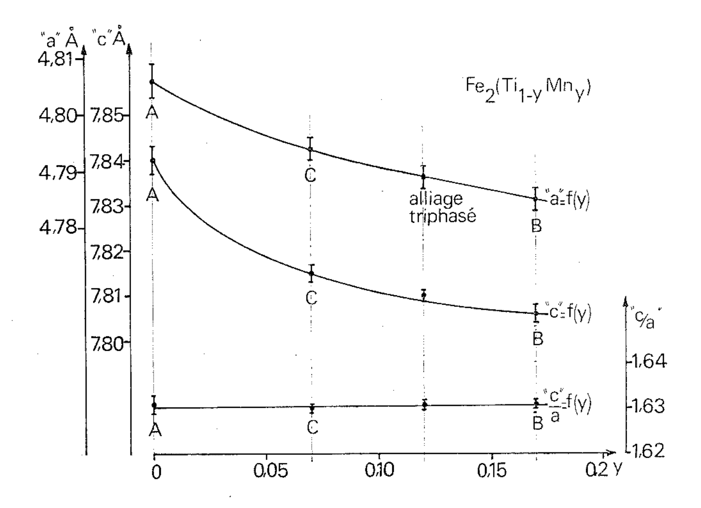
— alliage A monophasé : $Fe_{68,2}Ti_{31,8}$, soit $Fe_{2,04}Ti_{0,95}$;
— alliage B biphasé : $\alpha + Fe_{70,1}Ti_{24,1}Mn_{5,7}$, soit $Fe_{2,10}\,(Ti_{0,72}Mn_{0,17})$;
— alliage C biphasé : $\alpha + Fe_{69,8}Ti_{27,9}Mn_{2,3}$, soit $Fe_{2,09}\,(Ti_{0,84}Mn_{0,07})$;
— alliage F biphasé : $\gamma + Fe_{67,4}Ti_{12,3}Mn_{20,3}$.

L'étude par diffraction des rayons X au goniomètre à compteur en réflexion, sur les alliages A, B et C, a permis d'identifier d'une part la ferrite dans les alliages B et C et, d'autre part, les phases intermétalliques du type Fe_2Ti des trois alliages.

Le dépouillement complet des diffractogrammes des phases de Laves substituées met en évidence une décroissance des paramètres a et c en fonction du taux de manganèse substitué, alors que le rapport c/a reste pratiquement invariant, sa valeur étant sensiblement égale à 1,631 (*cf.* figure).

Les résultats de l'analyse à la microsonde de Castaing laissent penser que la substitution du manganèse se fait sur le titane plutôt que sur le fer. Ce fait est confirmé par les mesures de paramètres. En effet, une substitution du manganèse au fer se traduirait par une augmentation des paramètres de la maille puisque ceux de la phase Mn_2Ti, isomorphe de Fe_2Ti, sont plus grands, comme l'ont montré Sharon et Tsuei [1]. Or, nous observons une évolution inverse; nos résultats sont à rapprocher de ceux de Manenc [2]. Les phases de Laves substituées, que nous avons observées, peuvent être représentées par la formule $Fe_2\,(Ti_{1-y}Mn_y)$.

L'analyse radiocristallographique de l'alliage F révèle la présence, à côté de l'austénite, d'une phase dont les distances interréticulaires sont très voisines de celles de la phase x non identifiée que Manenc a décelée dans des alliages Fe-Mn-Ti revenus à 500°C [2]. Toutes les raies Debye-Scherrer de cette phase peuvent s'interpréter à l'aide d'une maille cubique centrée de paramètre $a = 8{,}87$ Å. L'observation des intensités des différentes réflexions traduit une analogie complète avec la structure du



Valeurs des paramètres a, c et c/a de $Fe_2(Ti_{1-y}Mn_y)$ en fonction du taux de substitution en manganèse y.

manganèse α ($a = 8{,}92$ Å) à 58 at/maille. Cette structure est caractéristique des phases χ. L'analyse à la microsonde de cette phase, corrigée et ramenée à 58 atomes, correspond sensiblement à la composition :

Fe	39 atomes
Mn................................	12 »
Ti	7 »

Les travaux de Kasper [3] sur les structures de type Mn_α montrent que la maille contient 10 atomes de nombre de coordination 16 (CN 16), 24 atomes de nombre de coordination 13 (CN 13) et 24 atomes de nombre de coordination 12 (CN 12). D'autre part, les atomes de plus grand rayon correspondent au plus grand nombre de coordination alors que les plus petits atomes ont les coordinences les plus petites. Dans la même hypothèse, la phase χ des alliages ternaires Fe-Mn-Ti pourrait s'écrire :

$Fe_{39}Mn_9$	Mn_3Ti_7
CN 12 et 13	CN 16

Comme dans sa variété allotropique α, le manganèse occupe les trois types de sites; ceci laisse penser qu'il doit y avoir de larges substitutions possibles dans la formule que nous proposons et, en conséquence, on peut prévoir une certaine étendue en composition du domaine de stabilité de la phase χ des alliages ternaires Fe-Mn-Ti; nous avons, en particulier, pour d'autres alliages, obtenu les compositions suivantes :

$$Mn_{30}Fe_{21}Ti_7$$
$$Mn_{40}Fe_{13}Ti_5$$
$$Mn_{44}Fe_7Ti_7$$

Notons enfin que, pour certaines compositions, il est possible d'obtenir des alliages contenant les trois phases : austénite, χ et Fe_2Ti substituée en manganèse.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) T. E. Sharon et C. C. Tsuei, *Phys. Rev. Solid State*, 2, (7). 1970 p. 2301-2307.
(2) J. Manenc, *Étude du durcissement d'alliages ferritiques et martensiques* Fe-Mn-Ti (Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société française de Métallurgie, Paris, octobre 1970; *Mém. scient. Rev. Métal.*, n° 11, 1971, p. 762).
(3) J. S. Kasper, *Acta Met.*, 2, 1954, p. 456.

Laboratoire de Métallurgie,
Groupe Génie métallurgique,
associé au C. N. R. S.
sous le n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des propriétés optiques (réfractivité spécifique et rapport de Rayleigh) du polydiméthylsiloxane à l'état pur.* Note (*) de Mme **Barbara Fechner**, MM. **Jean Herz** et **Claude Strazielle**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous présentons l'étude des propriétés optiques d'une série d'échantillons de polydiméthylsiloxane de faible masse à l'état pur. L'indice de réfraction, le volume spécifique et la réfractivité spécifique ont été étudiés à deux températures en fonction de la masse moléculaire. Nous avons également déterminé le rapport de Rayleigh de ces échantillons en fonction de la température.

Dans la théorie thermodynamique des solutions de polymères, les interactions polymère-solvant sont caractérisées par le paramètre χ de Flory. Il est bien connu que ce paramètre dépend de la concentration en polymère. Dans un récent article [1], nous avons montré qu'il était parfois possible de déterminer ce paramètre en fonction de la concentration à partir des données de la diffusion de la lumière. Cette méthode demande, en toute rigueur, la connaissance préalable d'un certain nombre de propriétés optiques et thermodynamiques du polymère à l'état pur (indice de réfraction, volume spécifique, coefficient de compressibilité, rapport de Rayleigh). Dans la plupart des cas, cette étude présente des difficultés techniques, surtout en ce qui concerne les mesures du rapport de Rayleigh (ou intensité de la lumière diffusée). Il existe pourtant un petit nombre de polymères (comme les polyoxyéthylènes ou les polydiméthylsiloxanes) qui sont liquides dans certaines conditions, ce qui rend aisée la détermination de leurs propriétés optiques. Dans cette Note, nous présentons les résultats des mesures de ces différentes propriétés en fonction de la température pour une série de polydiméthylsiloxanes (PDMS) dont les masses sont comprises entre 1000 et 60 000.

1. Indice de réfraction et volume spécifique du PDMS. — Les densités (ou volumes spécifiques) ont été déterminées à deux températures (25° et 45°) avec une précision de 10^{-6} à l'aide d'un densimètre automatique Kratky. Les indices de réfraction ont été mesurés à différentes températures à la longueur d'onde de 5 460 Å avec un réfractomètre d'Abbe. Les échantillons de PDMS sont des échantillons commerciaux dont le degré de polydispersité est de l'ordre de 1,3; leurs masses moléculaires M_n sont déterminées par dosage des groupements terminaux (Si H).

Le tableau I donne l'ensemble de ces déterminations expérimentales. On constate que pour une température donnée (25° par exemple), l'indice de réfraction et le volume spécifique varient notablement avec la masse

TABLEAU I

Indice de réfraction, volume spécifique et réfractivité spécifique (R_{L-L}, R_{G-D} *et* R_E) *pour le PDMS en fonction de la température et de la masse moléculaire du polymère.*

Les valeurs pour M_∞ sont obtenues par extrapolation.

M...		1025	1660	2 300	3 775	7100	17 500	58 000	M_∞
$n_{25°}$		1,3976	1,3995	1,4005	1,4017	1,4024	1,4028	1,4030	(1,4031)
$\left(\frac{dT}{dn}\right)\cdot 10^4$		—3,8	–	—3,8	—3,5	—3,7	—3,7	–	(—3,7)
$v_{25°}$		1,06705	1,05279	1,04718	1,04069	–	1,03150	–	(1,02900)
$v_{45°}$		–	1,07354	–	1,06036	1,05430	1,05091	1,04904	(1,04880)
R_{L-L}	25°.	0,2573	0,2549	0,2541	0,2532	–	0,2516	–	(0,2510)
	45°.	–	0,2556	–	0,2531	0,2528	0,2521	–	(0,2518)
R_{G-D}	25°.	0,4246	0,4206	0,4194	0,41805	–	0,4155	–	(0,4148)
	45°.	–	0,4209	–	0,41809	0,4164	0,4155	–	(0,4150)
R_E	25°.	0,5659	0,5608	0,5592	0,5573	–	0,5538	–	(0,5532)
	45°.	–	0,5618	–	0,5579	0,556	0,5543	–	(0,5536)

moléculaire. On peut exprimer ces grandeurs en fonction de la masse moléculaire en utilisant des expressions de la forme [2] :

$$n = n_\infty + \frac{K}{M} \qquad \text{et} \qquad v = v_\infty + \frac{K'}{M},$$

où n_∞ et v_∞ sont les valeurs obtenues pour une masse infinie, K et K′ sont des paramètres dépendant de la nature des groupements terminaux. Nous obtenons effectivement une variation linéaire de n et de v en fonction de $1/M$ qui conduit aux relations suivantes :

$$n = 1{,}4032 - \frac{6}{M} \qquad \text{et} \qquad v = 1{,}0290 + \frac{39}{M} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}).$$

De plus, nous obtenons des variations de n et de v avec la température qui sont indépendantes de la masse moléculaire; on a respectivement $dn/dT = -3{,}7.10^{-4}$ et $dv/dT = 9{,}8.10^{-4}$. A partir de ces différentes valeurs expérimentales de l'indice de réfraction n et du volume spécifique v, nous avons calculé la réfractivité spécifique du polymère [relation de Lorentz-Lorenz : $R_{L-L} = [(n^2-1)/(n^2+2)]\, v$ en fonction de la masse moléculaire. Nous obtenons également une variation linéaire de R_{L-L} en fonction de $1/M$:

$$R_{L-L} = 0{,}251 + \frac{6{,}2}{M} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}).$$

Si l'on utilise maintenant les relations semi-empiriques de Gladstone et Dale : $R^{G-D} = (n-1)\, v$ ou d'Eykman :

$$R^E = \frac{n^2-1}{n+0{,}4}\, v,$$

on obtient respectivement à 25°C :

$$R^{G\text{-}D} = 0{,}4148 + \frac{9{,}6}{M} \quad \text{et} \quad R^{E} = 0{,}5532 + \frac{13{,}6}{M}.$$

Les données expérimentales obtenues à 45°C conduisent aux mêmes relations; ce dernier résultat (à savoir indépendance de la réfractivité spécifique et de la température) est en accord avec les résultats antérieurs obtenus pour le polyéthylène et le polybutadiène [3].

2. Rapport de Rayleigh et facteur de dépolarisation des PDMS. — On sait que la diffusion isotrope de la lumière est due uniquement aux fluctuations en densité et s'exprime par la relation classique d'Einstein :

(1) $$R^{\text{iso}} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4}\left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 k\,T\,\beta,$$

où k est la constante de Boltzman, λ la longueur d'onde de la lumière incidente et β le coefficient de compressibilité. La quantité $[\rho\,(\partial\varepsilon/\partial\rho]$ où ρ est la densité et ε la constante diélectrique, peut s'exprimer en fonction d'une grandeur macroscopique comme l'indice de réfraction n, la relation la plus satisfaisante étant celle d'Eykman qui conduit à

(2) $$\left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right) = \frac{2n(n^2-1)(n+0{,}4)}{n^2-1+0{,}8n}$$

Expérimentalement, nous avons déterminé, comme pour les solvants [(1), (4)], le rapport de Rayleigh total R^{tot} et le facteur de dépolarisation ρ_u qui est le rapport des intensités diffusées horizontalement et verticalement. Le rapport de Rayleigh isotrope est alors directement déduit :

(3) $$R^{\text{iso}} = R_{\text{tot}}\frac{6-7\rho_u}{6+6\rho_u}.$$

Nous avons étudié quatre échantillons de masses moléculaires inférieures à 10 000 à différentes températures ainsi qu'un échantillon de 17 500 à 25°C uniquement. Pour les quatre premiers échantillons, les rapports de Rayleigh R_{tot} et R_{iso} sont pratiquement indépendantes de la masse moléculaire mais augmentent avec la température. Pour l'échantillon de 17 500, le rapport de Rayleigh déterminé à 25°C est plus élevé. Quant au facteur de dépolarisation ρ_u il est pratiquement indépendant de la masse moléculaire et de la température; on obtient $\rho_u = 0{,}09 \pm 0{,}01$.

Sur le tableau II, nous avons reporté les valeurs de R_{iso} déterminées pour trois températures ainsi que le coefficient de compressibilité calculé à partir des données expérimentales du rapport de Rayleigh R_{iso} et de l'indice de réfraction [relations (1) et (2)]. Ces valeurs de β ($\beta = 1{,}52.10^{-10}$ cm^2/dyne) sont compatibles avec le coefficient de compressibilité des liquides purs à 25°C qui varie entre $0{,}47.10^{-10}$ pour l'eau et $1{,}61.10^{-10}$ pour le n-hexane par exemple.

TABLEAU II

Rapport de Rayleigh et coefficients de compressibilité β des PDMS à différentes températures

M	T (°C)	$R_{iso}.10^{+6}$ (cm^{-1})	$\beta.10^{10}$ (cm^2/dyne)
< 10 000	25	4,90	1,52
	35	5,30	1,62
	50	6,06	1,84
17 000	25	6,00	1,82

Notons enfin que le coefficient de compressibilité des PDMS est plus élevé que celui obtenu pour d'autres polymères ([3]) comme le polystyrène ($\beta = 0{,}22.10^{-10}$), le polybutadiène ($\beta = 0{,}48.10^{-10}$) et le polychloroprène ($\beta = 0{,}51.10^{-10}$). Ces valeurs de β, qui sont plus voisines de celles que l'on observe pour les liquides purs que pour les polymères, indiquent ainsi un comportement différent du PDMS à l'état liquide par rapport à celui de ces autres polymères.

(*) Séance du 6 décembre 1972.

(1) B. Fechner et Cl. Strazielle, *Makromol. Chem.*, 160, 1972, p. 195.
(2) J. W. Lorimer et D. E. G. Jones, *Polymer.*, 13, 1972, p. 52.
(3) J. Brandrup et E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 1967.
(4) G. D. Parfitt et J. A. Wood, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 805.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67083 Strasbourg-Cedex,
Bas-Rhin.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude cinétique de la réaction de l'éthylène avec des dérivés organo-potassés en solution dans le tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. **Joël Audureau**, **Michel Fontanille** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

L'éthylène s'additionne aux chaînes actives de poly (α-méthylstyrolène)$^-$, K^+, en solution dans le tétrahydrofuranne à 20°C. Une étude cinétique de la réaction a pu être réalisée en utilisant comme espèce active le cumylpotassium, molécule modèle du poly (α-méthylstyrolène)$^-$, K^+. Il a ainsi pu être montré que seuls les ions libres participent à la réaction.

Dans le cadre d'une étude cinétique de la copolymérisation anionique de l'éthylène et de l'α-méthylstyrolène, nous avons été amenés à mesurer la réactivité de l'éthylène vis-à-vis des chaînes actives de poly (α-méthylstyrolène)$^-$, M^+ (M^+ représentant un cation alcalin). La copolymérisation de ces deux monomères est en effet possible [1] et résulte de la difficulté d'homopolymérisation de l'α-méthylstyrolène à la température ambiante [2]. La possibilité d'obtenir, dans certaines conditions expérimentales, des copolymères alternés, permet de considérer que la copolymérisation a lieu par l'intermédiaire de deux types de centres actifs de structure (~~~ CH_2-CH_2M et ~~~ α MS^-, M^+). Nous avons négligé les effets dus aux motifs pénultièmes et assimilé l'extrémité active ~~~ α MS^-, K^+ du copolymère aux motifs terminaux du tétramère bicarbanionique qui est obtenu en faisant réagir l'α-méthylstyrolène avec un miroir de métal alcalin. La réaction d'addition peut être schématisée par

$$M^+, {}^-SSSS^-, M^+ + 2\,E \xrightarrow{k_{SE}} MESSSSEM.$$

Après avoir effectué une étude de la stabilité relative des espèces alky-aryl-carbanioniques associées à différents cations alcalins (Na^+, K^+, Cs^+), nous avons choisi d'utiliser le dérivé potassé dont la concentration en solution dans le tétrahydrofuranne (THF), mesurée par absorption électronique à 340 nm, ne varie pas sensiblement au cours du temps à la température ambiante. La réaction d'addition de l'éthylène peut être suivie spectrophotométriquement, car les nouvelles espèces organométalliques formées n'absorbent pas à 340 nm. Il existe dans le THF un équilibre entre paires d'ions et ions libres dont les réactivités sont différentes [3] :

$$\sim\sim\sim \alpha\,MS^-, K^+ \overset{K_D}{\rightleftharpoons} \sim\sim\sim \alpha\,MS^- + K^+.$$

L'expression approchée de la vitesse de disparition des centres actifs est :

$$\frac{-d\,[S^*]}{dt} = k_{SE(\pm)}\,[S^*]\,[E] + k_{SE(-)}\,K_D^{1/2}\,[S^*]^{1/2}\,[E],$$

avec

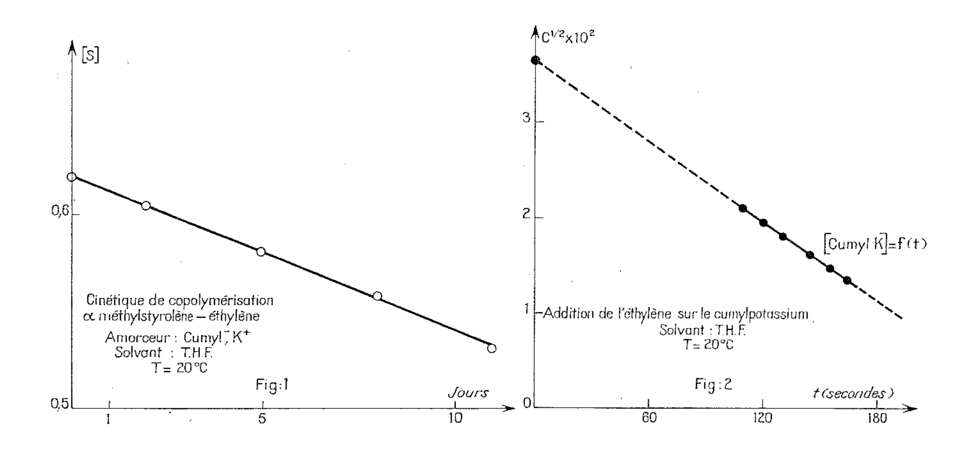
$$[S^*] = [\sim\!\sim\!\sim \alpha\, MS^-, K^+] + [\sim \alpha\, MS^-].$$

($k_{SE(\pm)}$ et $k_{SE(-)}$ étant les constantes absolues d'addition respectives de l'éthylène sur les paires d'ions $\sim \alpha$ MS^-, K^+ et sur les ions libres $\sim \alpha$ MS^-).

Expérimentalement, nous avons obtenu la loi cinétique d'ordre 1/2 suivante :

$$[S^*]^{1/2} - [S^*]^{1/2} = k\,[E]\,t$$

([E] est la concentration en éthylène en solution dans le THF que les conditions expérimentales permettent de maintenir sensiblement constante).



Les ions libres $\sim \alpha$ MS^- seraient donc pratiquement les seuls à réagir avec l'éthylène dans le cas de l'$\sim\!\sim\!\sim \alpha$ MS^-, K^+. Il ne nous a pas été possible cependant de mesurer une constante absolue de vitesse $k_{SE(-)}$, car nous avons constaté une variation de « $k_{SE(-)}$ » avec la concentration initiale en centres actifs selon la relation

$$k = k'\,[S_0^*]^{1/2}.$$

Pour expliquer un tel résultat, nous avons pensé à une copolymérisation possible de l'éthylène avec l'α-méthylstyrolène monomère en équilibre avec le tétramère « vivant ». Nous pouvons envisager les réactions suivantes :

$$\sim\!\sim\!\sim S^* + E \rightarrow \sim\!\sim\!\sim E^*,$$
$$\sim\!\sim\!\sim E^* + S \rightarrow \sim\!\sim\!\sim ES^* \quad (\text{ou} \sim\!\sim\!\sim E + S^*).$$

Une telle hypothèse est corroborée par les résultats de la copolymérisation, comme nous allons le montrer. La concentration d'α-méthylstyrolène à l'équilibre est trop faible et n'a pu être déterminée, ce qui a rendu impossible l'étude cinétique. Ceci nous a amenés à nous placer dans des

conditions expérimentales telles que nous puissions obtenir d'une part un copolymère et d'autre part une cinétique exploitable. Nous avons amorcé la copolymérisation par le cumylpotassium en solution dans le THF à 20°C et nous avons suivi les variations de la concentration en centres actifs ~~~ S* et de celle en α-méthylstyrolène (S) par spectrophotométrie ultraviolette. Nous avons constaté que la concentration en extrémités actives ~~~ S* restait constante pendant toute la durée de l'expérience (12 jours), mais que nous n'avions pas pour autant formation d'un copolymère de $\overline{M}_n$ élevé. Le rendement est faible (15 %) et le copolymère obtenu est de très bas poids moléculaire :

$$\overline{M}_{n\,\text{exp}} = 605 \pm 5 \quad \text{(mesurée par tonométrie)}; \qquad \overline{M}_{n\,\text{théor}} = 6\,500.$$

De plus, l'étude de ce copolymère par RMN, nous a donné la composition molaire suivante : 85 % ± 5 % α-méthylstyrolène, 15 % ± 5 % éthylène.

Il se forme donc essentiellement des molécules de structure moyenne cumyl $(S)_n$ E (avec $3 < \overline{n} < 4$). Ces résultats peuvent être expliqués par l'existence d'une réaction de transfert des centres actifs ~~~CH_2-CH_2K à l'α-méthylstyrolène que l'on peut écrire :

~~~ S* + E → SE* [~~~ C(CH_3)(C_6H_5)—CH_2—CH_2 K] → ~~~ C(CH_3)—CH_2 (cycle : C$_6$H$_4$—CH_2) + HK,

HK + S → S*.

Le spectre RMN n'indique pas de signaux dus aux protons H_a et H_b correspondant à la formation possible d'extrémité :

$$\sim\sim\sim CH_a = C\begin{matrix} H_b \\ H_b \end{matrix}$$

Pines et coll. ([5]) ont observé une telle réaction de cyclisation en additionnant l'éthylène sur le benzylpotassium.

Du point de vue cinétique, lorsqu'on porte $[S] = f(t)$, on obtient une droite d'équation $[S_0] - [S] = K\,t$ avec $K = 10^{-6}\ M^{-1}.s^{-1}$ (*fig.* 1). En faisant l'hypothèse que seule l'addition de l'éthylène sur les centres actifs croissants ~~~ αMS⁻ détermine la cinétique, on obtient l'équation cinétique suivante :

$$\frac{1}{\overline{n}+1}\,\frac{d[S]}{dt} \simeq \frac{d[E]}{dt} = \text{« } k_{SE} \text{ »}\,[S^*]\,[E] = \frac{K}{\overline{n}+1} = 2{,}5.10^{-7}\ M^{-1}.s^{-1} \qquad (\text{avec } \overline{n} = 3).$$

On en tire

$$\text{« } k_{SE} \text{ »} \simeq 7{,}5.10^{-4}\ \text{l.mole}^{-1}.s^{-1} \text{ à } 20°C \text{ pour } [S^*] \simeq 2.10^{-3}\ M$$
~~~

et

$$« k_{SE(-)} » \simeq « k_{SE} » [S^*]^{1/2} K_D^{1/2} \simeq 7{,}5.10^{-2}\ M^{-1}.s^{-1} \qquad [K_D \simeq 1{,}8.10^{-7}\ M^{-1} \text{ à } 20^oC\ (^4)].$$

Nous avons cherché à confirmer ce résultat en faisant réagir avec l'éthylène une molécule modèle de l'extrémité active ~~~ αMS^-, K^+ et nous avons choisi le cumylpotassium. Nous avons opéré en solution dans le THF à 20°C et nous avons obtenu une loi cinétique d'ordre 1/2 qui est indépendante de la concentration initiale en amorceur :

$$[C_0^*]^{1/2} - [C]^{1/2} = k_1\, t \quad (\textit{fig. } 2).$$

Nous avons ainsi pu déterminer une valeur approchée de la constante absolue d'addition de l'éthylène sur les ions libres cumyl$^-$:

$$k_{CE(-)} \simeq 10\ M^{-1}.s^{-1}$$

($K_D \simeq 10^{-8}\ M^{-1}$, mesurée par conductimétrie).

On voit que « $k_{SE(-)}$ » $\ll k_{CE(-)}$. La réaction de transfert conditionne donc la cinétique de copolymérisation rendant impossible la détermination de k_{SE} par cette méthode.

Nous verrons dans une Note ultérieure que la copolymérisation anionique de l'α-méthylstyrolène et de l'éthylène dans le THF est cependant possible sans réactions de transfert importantes, ce qui devrait permettre la détermination des constantes de vitesse de copolymérisation.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) W. S. ANDERSON et R. D. MULLINEAUX, *A. C. S. Polym. Preprints*, 7, 1966, p. 126.
(2) D. J. WORSFOLD et S. BYWATER, *J. Polym. Sci.*, 26, 1957, p. 299.
(3) F. S. DAINTON, G. A. HARPELL et K. IVIN, *Europ. Polym. J.*, 5, 1969, p. 395.
(4) J. COMYN, F. S. DAINTON et K. IVIN, *Europ. Polym. J.*, 6, 1970, p. 319-329.
(5) L. SCHAAP et H. PINES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4967.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
associé au C. N. R. S.,
Tour 44, 11, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire du complexe tétracyanoquinodiméthane-triméthyl-*1.2.3 *benzimidazolium* (Tri, Me, Bz)$^+$ (TCNQ)$^-$. Note (*) de MM. **Daniel Chasseau, Jacques Gaultier, Christian Hauw** et **Max Schvoerer**, présentée par M. Jean Wyart.

Le tétracyanoquinodiméthane forme avec les bases hétérocycliques des complexes à transfert de charge stables. De nombreux travaux ont établi que les complexes de stœchiométrie 2/1 sont de bons semi-conducteurs. Certaines espèces de stœchiométrie 1/1, bien que moins étudiées, présentent néanmoins des propriétés électriques et magnétiques remarquables. Leur interprétation exige la connaissance de la structure cristalline. C'est, entre autre, le cas du tétracyanoquinodiméthane-triméthyl-1.2.3 benzimidazolium qui présenterait en résonance paramagnétique électronique divers types d'excitons multiplets ([1]).

Les cristaux de symétrie monoclinique ont été préparés par refroidissement lent d'une solution du complexe dans l'acétonitrile ([2]); les taches de diffraction ont été mesurées sur diffractomètre « Siemens ». Les paramètres de maille sont :

$$a = 7{,}457 \pm 0{,}003 \text{ Å}, \quad b = 17{,}297 \pm 0{,}005 \text{ Å}, \quad c = 15{,}431 \pm 0{,}005 \text{ Å};$$
$$\beta = 105{,}98 \pm 0{,}03^\circ.$$

Le groupe est P $2_1/c$; la densité, calculée à partir de cette maille contenant deux groupes (Bz-TCNQ), est 1,268 g.cm^{-3}.

Les conformations de l'anion et du cation ne diffèrent pas de celles observées dans le complexe analogue (méthyl-1, N-méthyl, Bz)$^+$ (TCNQ)$^-$ ([3]). Elles confirment d'une part, la non-planéité de l'anion, très sensible au niveau des quatre groupes (C—C≡N), d'autre part, le caractère intermédiaire équivalent des liaisons contigües (C—N) du cation ainsi que le net pincement de son cycle phényle au niveau des carbones C (18) et C (21) (*fig.* 1 et 2).

Les ions (TCNQ)$^-$ centrosymétriques sont associés par paires. Le mode de recouvrement est analogue à celui observé dans le complexe qu'ils forment avec (Me—1, N—Me, Bz)$^+$; la distance du plan moyen du cycle

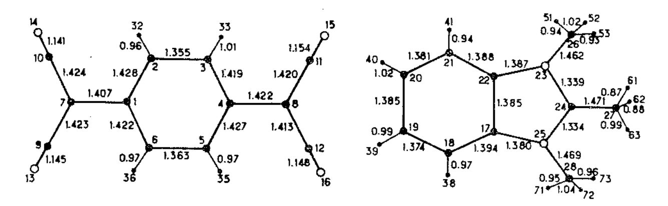


Fig. 1. — Distances interatomiques.

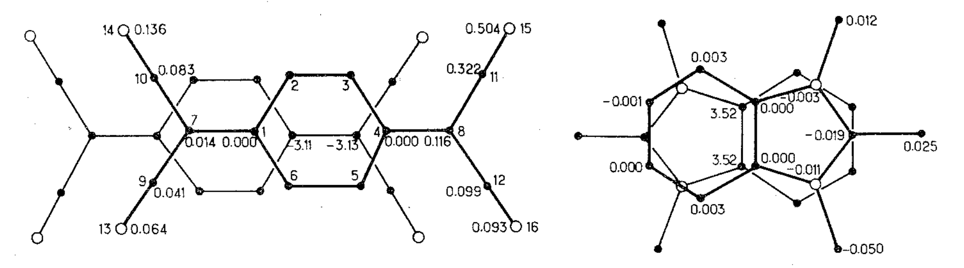


Fig. 2. — Modes de recouvrement des anions et des cations.

Fig. 3. — Projection de la structure parallèlement à [100].

à la liaison superposée est particulièrement courte 3,12 Å (*fig.* 2), moins courte toutefois que celle observée précédemment (3,07 Å). Les groupes (Tri, Me, Bz)$^{+}$, homologues par centres de symétrie s'empilent en colonnes d'axe parallèle à [100]; dans celles-ci existent deux modes de recouvrement, l'un très important, l'autre beaucoup plus faible, correspondant aux distances 3,52 et 3,45 Å des plans des noyaux benzimidazole.

TABLEAU

Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique (R = 0,056)

				$\times 10^4$					
	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
C (1)......	0,1115	—0,0450	0,0897	155	31	33	8	32	5
C (2)......	—0,0666	—0,0452	0,1074	169	30	41	5	64	—10
C (3)......	—0,1343	0,0189	0,1377	171	34	39	10	65	6
C (4)......	—0,0322	0,0892	0,1541	185	31	33	11	42	12
C (5)......	0,1432	0,0902	0,1337	167	30	41	5	38	— 7
C (6)......	0,2120	0,0258	0,1031	152	33	40	7	44	3
C (7)......	0,1813	—0,1122	0,0591	175	30	46	6	58	5
C (8)......	—0,0970	0,1541	0,1932	217	32	39	5	49	22
C (9)......	0,3587	—0,1142	0,0414	178	31	63	0	68	18
C (10).....	0,0845	—0,1841	0,0487	212	31	58	2	91	7
C (11).....	—0,2591	0,1483	0,2242	255	34	41	12	70	53
C (12).....	0,0006	0,2251	0,2072	282	32	46	4	56	48
N (13).....	0,5007	—0,1178	0,0265	204	47	111	— 4	128	12
N (14).....	0,0081	—0,2419	0,0400	356	35	102	—15	189	—42
N (15).....	—0,3898	0,1421	0,2498	304	50	63	13	136	59
N (16).....	0,0815	0,2824	0,2187	387	34	78	0	79	— 1
C (17).....	0,2809	0,0577	0,4522	159	30	43	10	44	28
C (18).....	0,2245	0,0196	0,3695	239	43	42	4	35	45
C (19).....	0,1626	—0,0550	0,3710	269	41	55	—17	2	24
C (20).....	0,1568	—0,0911	0,4503	227	32	69	— 2	31	0
C (21).....	0,2133	—0,0540	0,5326	195	31	55	16	62	20
C (22).....	0,2752	0,0216	0,5315	146	30	42	7	38	19
N (23).....	0,3396	0,0754	0,5997	205	34	39	3	59	18
C (24).....	0,3813	0,1410	0,5635	193	30	52	0	67	7
N (25).....	0,3475	0,1316	0,4746	197	30	47	12	79	26
C (26).....	0,3603	0,0615	0,6954	401	47	40	12	89	40
C (27).....	0,4608	0,2107	0,6140	400	34	75	—24	141	—34
C (28).....	0,3716	0,1901	0,4097	370	40	67	24	165	— 3

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) F. HIBMA, *Zernikelaan Groningen*, Communication privée.
(2) P. DUPUY et J. NÉEL, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 777.
(3) D. CHASSEAU, J. GAULTIER et C. HAUW, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1434.

Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline associé au C. N. R. S., Université de Bordeaux I, 351, *cours de la Libération,* 33405 *Talence, Gironde.*

CRISTALLOCHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des diméthyl*-2.6 *et* 3.5 *phénols*. Note (*) de Mme **Hélène Gillier-Pandraud**, MM. **Pierre Becker**, **François Longchambon** et Mlle **Danièle Antona**, présentée par M. Henri Normant.

Parmi les études structurales de méthyl et diméthyl-phénols entreprises depuis plusieurs années au laboratoire ([1]), nous présentons ici les structures cristallines des diméthyl-2.6 et diméthyl-3.5 phénols déterminées par diffraction de rayons X (radiation CuK_α) à température ambiante, utilisant la technique de Weissenberg. Les mesures d'intensités ont été faites à l'aide d'un microdensitomètre intégrateur. Les caractéristiques des mailles cristallines monocliniques sont les suivantes :

	Diméthyl-2.6 phénol	Diméthyl-3.5 phénol
a	10,16 ± 0,03 Å	8,59 ± 0,02 Å
b	4,49 ± 0,02 Å	14,00 ± 0,03 Å
c	15,53 ± 0,03 Å	12,10 ± 0,03 Å
β	92,2 ± 0,5°	91,2 ± 0,5°
Groupe spatial	$P\,2_1/c$	$P\,2_1/a$
d_{exp}	1,13	1,08
Z	4	8
d_{th}	1,14	1,11

Les deux structures ont été déterminées à l'aide de la méthode d'addition symbolique ([2]).

Pour le diméthyl-2.6 phénol, nous avons utilisé un ensemble de programmes écrits au laboratoire pour la résolution des structures centrosymétriques [([3]), ([4])]. On a utilisé les 190 facteurs de structure normalisés les plus forts. Outre les trois réflexions fixant l'origine, deux réflexions ont été affectées de signes symboliques. Les relations déterminant les valeurs les plus probables des symboles sont considérées par le programme tout au long du déroulement de la recherche des signes. Ces relations sont affectées d'une probabilité de réalisation ([5]), calculée dans les circonstances les plus défavorables. On obtient ainsi une série de signes probables pour 183 réflexions. Une série de Fourier construite sur les facteurs de structure normalisés à révélé la molécule et un pic parasite qui a disparu lors des calculs de densité électronique basés sur l'ensemble des facteurs de structure.

Pour le diméthyl-3.5 phénol, quatre réflexions ont été affectées de signes symboliques et on a considéré les 250 facteurs de structure normalisés les plus forts. Nos programmes n'ont pas fait apparaître de relations très probables entre les symboles. Plusieurs solutions semblaient également

plausibles. Différentes causes pouvaient être invoquées (mauvais choix d'origine, emploi d'un nombre trop faible d'interactions $\vec{H}$, $\vec{K}$, $\vec{H}$-$\vec{K}$ en raison de l'utilisation d'un ordinateur « IBM » 1130). Nous avons alors décidé l'emploi d'un programme différent, Multan ([6]), automatique, écrit pour « IBM » 360/75, valable pour des structures centrosymétriques ou non, qui explicite toutes les solutions possibles (ici 16), calculant pour chacune des quantités qui renseignent sur la validité relative des diverses solutions. Il n'est pas apparu de solution « très probable ». On peut donc penser que les hypothèses de la méthode d'addition symbolique ne sont pas

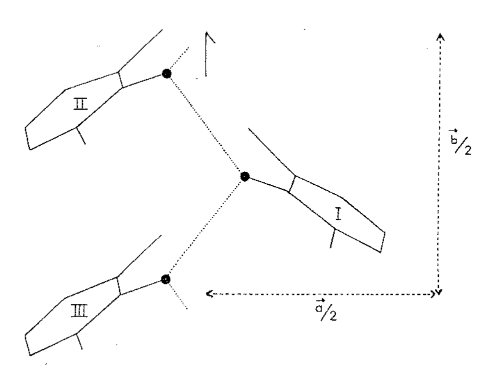


Fig. 1

très bien respectées dans ce cas (en particulier l'équidistribution des atomes). Mais la série de Fourier construite sur les facteurs de structure normalisés a fourni pour la structure la plus probable une image satisfaisante des deux molécules indépendantes, accompagnée de deux pics parasites qui ont disparu par la suite.

Les structures ont été affinées à l'aide du programme ORFLS ([7]), adapté pour « IBM » 380/75, les paramètres variables étant les coefficients d'échelle, les coordonnées atomiques et les facteurs de vibration isotropes pour les atomes de carbone et d'oxygène. Pour le diméthyl-2.6 phénol le cœfficient R est passé d'une valeur initiale de 0,37 à une valeur finale de 0,17. Pour le diméthyl-3.5 phénol, R est passé de 0,40 à 0,19. Ces valeurs élevées expliquent que l'on n'ait pas tenté un affinement anisotrope des facteurs de température ni l'introduction des atomes d'hydrogène. La relative imprécision des résultats est due essentiellement à la faible température de fusion des composés et à la technique de Weissenberg qui introduit plusieurs facteurs d'échelle entachés d'une importante erreur. De plus, comme il sera vu plus loin, dans le cas du diméthyl-3.5 phénol, d'importantes zones de diffusion thermique ont perturbé les mesures d'intensités. Une étude à température réduite serait donc très souhaitable dans ce cas.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement la projection des structures du diméthyl-2.6 phénol effectuée parallèlement à $\vec{c}$ et du diméthyl-3.5 phénol effectuée parallèlement à $\vec{b}$.

L'agitation thermique est la moins élevée pour les atomes d'oxygène, en raison des liaisons hydrogène auxquelles ils participent. Cette agitation croît dans le cycle de l'atome de carbone portant le groupement hydroxyle à celui qui se trouve en para de ce dernier et elle est particulièrement élevée pour les atomes de carbone de groupements méthyle.

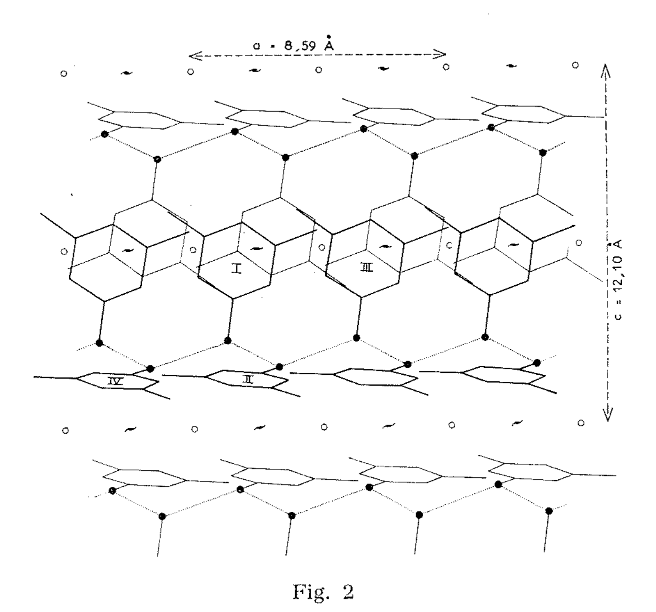


Fig. 2

Les valeurs moyennes des liaisons interatomiques, seules significatives compte tenu de l'imprécision de nos résultats (écart type sur les positions atomiques de l'ordre de 2.10^{-2} Å), sont en accord avec les valeurs théoriques correspondantes.

Les molécules peuvent être considérées comme planes. L'orientation des plans des deux séries de molécules du diméthyl-3.5 phénol par rapport aux plans de base est remarquable. L'une de ces séries (molécules notées I et III) est peu inclinée sur le plan $(\vec{a}, \vec{c})$ (14°), l'autre (II et IV) sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ (13°). Cette disposition permet d'interpréter l'existence d'une forte diffusion thermique suivant les directions $\vec{b}^*$ et $\vec{c}^*$, comme il apparaît nettement sur les clichés de Weissenberg.

Les liaisons hydrogène dans le diméthyl-2.6 phénol (2,84 Å) associent des molécules liées par axe binaire hélicoïdal. Dans le diméthyl-3.5 phénol,

les liaisons hydrogène (2,76 Å) s'établissent entre deux molécules symétriquement indépendantes et celles qui s'en déduisent par plan de glissement *a*. Dans les deux cas il y a constitution de chaînes moléculaires entre lesquelles n'existent que des interactions de Van der Waals et qui sont parallèles à la direction d'allongement des cristaux. Ce type d'association en chaînes est très fréquent pour des composés de ce type.

Le calcul des distances des atomes d'oxygène au plan des molécules voisines permet de connaître l'orientation des groupements —OH dans le cristal, en admettant pour l'oxygène une hybridation voisine de sp_2. Dans le diméthyl-2.6 phénol, O_I est donneur de proton pour O_{II}. Dans le diméthyl-3.5 phénol, O_I est donneur pour O_{IV} et O_{II} est donneur pour O_I.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) (*a*) H. Gillier-Pandraud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1988; (*b*) C. Bois, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 2086; (*c*) H. Brusset, H. Gillier-Pandraud et Ch. Viossat, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 530; (*d*) H. Gillier-Pandraud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3267; (*e*) C. Bois, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 25; (*f*) H. Gillier-Pandraud, H. Brusset et A. Neuman, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 948.

(2) J. Karle et I. Karle, *Acta Cryst.*, 21, 1966, p. 849.

(3) P. Becker, H. Brusset et H. Gillier-Pandraud, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1043.

(4) F. Longchambon, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1971.

(5) Tooru Taga et Kenji Osaki, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 1099.

(6) (*a*) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 91; (*b*) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Ibid.*, A 27, 1971, p. 368.

(7) W. R. Busing et H. A. Levy, O. R. XFLS, 1962, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

Université de Paris VI,
Laboratoire
de Recherches de Chimie systématique,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Domaine d'électroactivité et systèmes oxydo-réducteurs du ferrocène et de l'argent dans un nouveau solvant : le méthyl-*N, N, N', N'*-tétraméthylphosphorodiamide.* Note (*) de Mme **Dominique Lelièvre** et M. **Vincent Plichon**, présentée par M. Gaston Charlot.

Le domaine d'électroactivité du solvant méthyl-N, N, N', N'-tétraméthylphosphorodiamide (PMPD), à une électrode de platine poli, est voisin de celui du HMPT. Le ferrocène et l'argent sont des systèmes électrochimiques rapides dans le PMPD. Le logarithme du coefficient de solvatation de l'ion Ag^+ est — 7,7.

Le méthyl-N, N, N', N'-tétraméthylphosphorodiamide, ou plus brièvement pentaméthylphosphorodiamide, a pour formule

$$O=P(CH_3)[N(CH_3)_2]_2$$

et nous l'appelons PMPD par analogie avec le HMPT (hexaméthylphosphorotriamide). C'est un solvant dipolaire [$\mu = 4,8$ D ([1])] aprotonique et sa constante diélectrique [$\varepsilon = 31,6$ à 20°C ([1])] le classe parmi les solvants dissociants. Ses propriétés sont voisines de celles du HMPT et, en particulier, il permet d'obtenir des milieux très réducteurs. Bien que Ranneva et Shatenstein aient montré que les réactions de métallation des hydrocarbures y sont plus faciles que dans le HMPT ([1]), il ne semble pas que ce solvant ait fait, depuis, l'objet d'autres recherches.

Nous présentons ici quelques résultats préliminaires concernant les propriétés fondamentales de ce solvant en électrochimie, résultats qui nous ont permis l'étude de ses propriétés acides-bases [([2]), ([3])].

1. Synthèse et purification. — Le solvant utilisé a été préparé au laboratoire suivant la réaction

$$O=P(CH_3)N(CH_3)_2Cl + 2HN(CH_3)_2 \rightarrow O=P(CH_3)[N(CH_3)_2]_2 + (CH_3)_2NH, HCl.$$

Le produit de départ nous a été fourni par le Service des Poudres. Le solvant obtenu est purifié par distillation sous vide (1 mm de mercure, $\theta_e = 95°C$) sur colonne à bande tournante. Une première distillation sur sodium permet d'éliminer l'eau, les ions Cl^- et les produits oxydants. Une deuxième distillation sur permanganate de potassium élimine les espèces réductrices. Ces deux distillations sont effectuées successivement sur un faible volume de solvant (10 ml) et celui-ci est utilisé le plus rapidement possible afin d'éviter toute dégradation au cours du temps.

Le solvant obtenu contient en moyenne 2.10^{-2} M d'eau. L'absence de chlorure est vérifiée par argentimétrie.

2. Domaine d'électroactivité. — Dubois, Lacaze et de Ficquelmont ([4]) ainsi que Gal et Yvernault ([5]) ont étudié l'influence de la concentration en eau sur le domaine d'électroactivité du HMPT pour divers électrolytes. Ces auteurs ont montré que l'influence de l'eau est la plus faible pour $LiClO_4$, électrolyte qui permet aussi d'avoir le domaine le plus grand. Nous avons donc, par analogie, utilisé $LiClO_4$ 0,5 M comme électrolyte et nous avons vérifié que, en présence de Et_4NClO_4, le mur de réduction est plus proche. Les résultats sont reportés sur la figure 1.

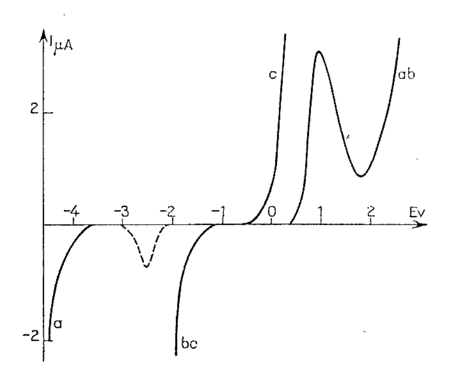


Fig. 1. — Domaine d'électroactivité du PMPD en milieu neutre non tamponné.
(*a*) $LiClO_4$ 0,5 M, électrode de platine poli.
(*b*) Et_4NClO_4 0,5 M, électrode de platine poli.
(*c*) $LiClO_4$ 0,5 M, électrode de platine platiné (origine des potentiels : potentiel normal du ferrocène).

En présence de Et_4NClO_4 0,5 M, le domaine d'électroactivité apparent, sur électrode de platine poli, est de 4 V, tandis qu'il est de 6,3 V avec $LiClO_4$ 0,5 M. Mais le domaine utilisable est plus petit en raison des pics observés à 1 V en oxydation et à — 2,3 V en réduction. En présence de $LiClO_4$, il est de 3,2 V. Ces résultats sont tout à fait analogues à ceux trouvés dans le HMPT par Le Demezet ([6]).

Sur électrode de platine platiné, ce domaine est de 2 V. Avec un solvant fraîchement distillé, il peut atteindre 2,5 V.

3. Le système du ferrocène. — Le couple ferrocène-ferricinium présente l'avantage de permettre une corrélation entre solvants, en utilisant l'hypothèse de Strehlow ([7]). La courbe de voltammétrie cyclique d'une solution contenant du ferrocène est reportée sur la figure 2. L'écart entre les potentiels des pics aller et retour est de 90 mV. Cela provient en partie de l'existence d'une certaine chute ohmique.

Le système Fc^+/Fc est un système quasi rapide. Son potentiel normal $E_0 = 1/2$ [Ep (aller) — Ep (retour)] est pris comme origine des potentiels. Par définition, E_0 $(Fc^+/Fc) = 0$ dans le PMPD.

Les solutions de sels de ferricinium ne sont pas stables dans le PMPD, comme dans de nombreux solvants. Ce système ne peut donc servir, dans la pratique, à constituer une électrode de référence. Par analogie avec les travaux de Dubois, Lacaze et de Ficquelmont ([4]), nous avons vérifié que le système de l'argent peut servir d'électrode de référence.

4. LE SYSTÈME $Ag^+/Ag\downarrow$, ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE. — Nous avons d'abord vérifié que le système $Ag^+/Ag\downarrow$ est rapide en traçant la courbe intensité-potentiel d'une solution de Ag^+ dans le PMPD, sur électrode

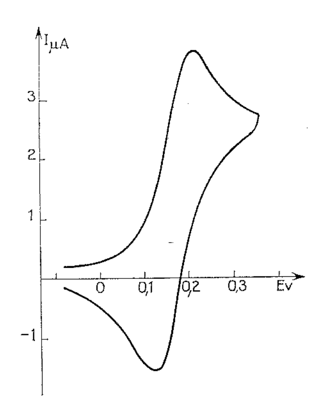


Fig. 2. — Courbes de voltammétrie cyclique du ferrocène (vitesse de balayage : 25 mV.s^{-1} ; électrode de comparaison : Ag (s)/$AgClO_4$, 10^{-2} M).

d'argent. La courbe traverse verticalement l'axe des potentiels, ce qui montre que le potentiel à courant nul E de l'électrode est défini de façon simple. D'autre part, ce potentiel E suit la loi de Nernst en fonction de la concentration de Ag^+ en solution. L'analyse logarithmique de la courbe $E = f(Ag^+)$ est une droite de pente 61 ± 3 mV et nous obtenons $E_0 = -50 \pm 10$ mV (potentiel normal de $Ag^+/Ag\downarrow$ par rapport au potentiel normal du ferrocène).

Le système de l'argent $Ag^+/Ag\downarrow$, en absence de chlorure, est un système rapide qui peut servir comme électrode de référence. Le potentiel de l'électrode ainsi constituée est stable pendant deux mois environ.

Connaissant le potentiel normal de l'argent par rapport à celui du ferrocène dans le solvant (E_0) et dans l'eau ($E_0^w = 0{,}400$ V) nous pouvons en déduire le coefficient de solvatation Γ de l'ion Ag^+. Rappelons que, selon l'hypothèse de Strehlow ([7]), ce coefficient est donné par la relation

$$\log \Gamma (Ag^+) = \frac{E_0 - E_0^w}{0{,}0580}.$$

Nous obtenons $\log \Gamma (Ag^+) = -7{,}7$. Le cation Ag^+ est beaucoup plus solvaté par le PMPD que par l'eau. Il en est de même dans le cas du

HMPT : log Γ (Ag^+) = — 8 d'après Madic [8]. Ces deux valeurs voisines sont les plus faibles rencontrées jusqu'à maintenant pour Ag^+.

Ces résultats préliminaires ont été utilisés pour l'étude des réactions acides-bases dans ce solvant [(2), (3)].

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) Yu. I. Ranneva, I. S. Temnova, E. S. Petrov, A. I. Shatenshtein, E. N. Tsvetkov et M. I. Kabachnik, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R. Sar khim*, 1967, p. 2129.

(2) A paraître.

(3) D. Lelièvre, *Thèse de* 3e *cycle*, Paris, 1972.

(4) J.-E. Dubois, P.-C. Lacaze et A. M. de Ficquelmont, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 181 et 249.

(5) J. Y. Gal et T. Yvernault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2770.

(6) M. Le Demezet, Communication personnelle.

(7) H. Strehlow, *Electrode potentials* dans *The Chemistry of non-aqueous solvents*, J. J. Lagowski, I, Academic Press, New York, 1966.

(8) C. Madic, *Thèse*, Paris, 1967.

Laboratoire
de Chimie analytique générale,
associé au C. N. R. S.,
E.S.P.C.I.,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et structure cristalline d'un nouveau fluorure minéral, le trifluorure de plomb.* Note (*) de Mme **Pierrette Charpin**, MM. **Hubert Marquet-Ellis**, **Nguyen-Nghi** et **Pierre Plurien**, présentée par M. Francis Perrin.

Le trifluorure de plomb est obtenu sous forme polycristalline par différentes méthodes de synthèse. Sa structure, étudiée par diffraction des rayons X et des neutrons est décrite dans une maille quadratique de type $KNbF_6$.
« PbF_3 » est diamagnétique et doit se formuler $Pb^{2+}Pb^{4+}F_6$.

Les seuls fluorures connus de plomb sont le bifluorure, sous ses deux formes cristallines, et le tétrafluorure. Nous avons utilisé les techniques variées de fluoration dont nous disposons au laboratoire, pour chercher à préparer d'autres fluorures de plomb de valences intermédiaire ou mixte.

Préparation. — Les différentes voies explorées sont les suivantes :

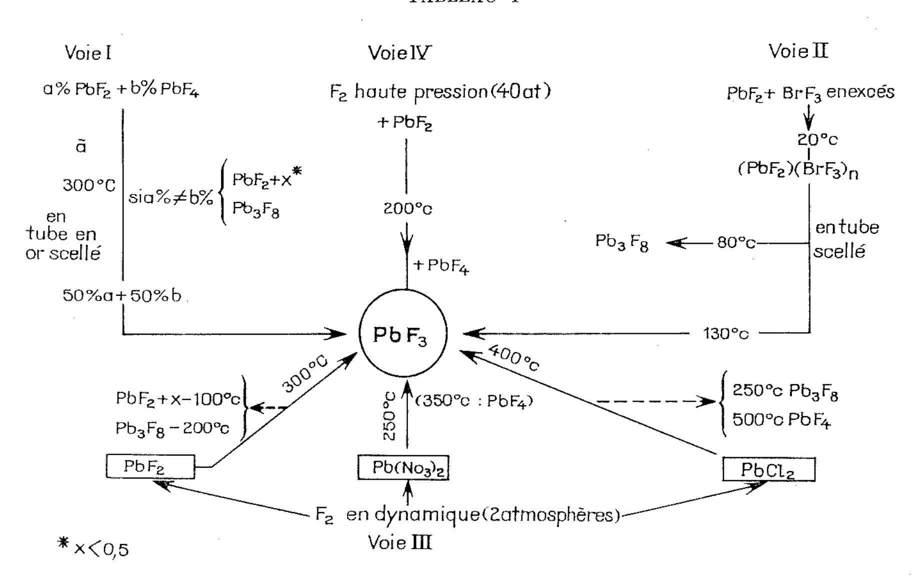
1. Réaction solide-solide entre $\beta\, PbF_2$ et PbF_4 par chauffage d'un mélange équimoléculaire intime dans des tubes en or scellés.

2. Décomposition thermique ménagée du complexe formé à température ambiante entre BrF_3 liquide et PbF_2 de formule $PbF_2\,(BrF_3)_2$.

3. Fluoration par un courant de fluor gazeux de différents sels de plomb : $\beta\, PbF_2$ (à 300°C), $PbCl_2$ (à 400°C) ou $Pb\,(NO_3)_2$ (à 250°C).

4. Fluoration sous forte pression de fluor gazeux (40 atm) de PbF_2 à 200°C.

Tableau I



PbF_3 est obtenu seul par les voies 1 et 2 en respectant les températures indiquées sur le tableau I, tandis que les voies 3 et 4 conduisent toujours dans nos conditions opératoires, à un produit renfermant les phases PbF_{2+x}, Pb_3F_8 et PbF_4 comme impuretés.

Les analyses chimiques portant sur la préparation, dont la définition cristallographique est satisfaisante, ont donné les valeurs :

Pb :	77,7 %	(valeur calculée :	78,5 %	pour	PbF_3)
F :	21,4 %	(» »	21,5 %	»	»)

Étude cristallographique. — Le diagramme de poudre par diffraction des rayons X (CuK_α) s'indexe dans une maille quadratique dont les paramètres obtenus par un programme d'affinement statistique [1] sont les suivants :

$$a = 5,201 \pm 0,006 \text{ Å}, \qquad c = 4,523 \pm 0,007 \text{ Å}, \qquad \frac{c}{a} = 0,869.$$

Les raies de forte intensité étant du type $h + k + l = 2n$, et la contribution des atomes de plomb dominant les intensités, il est évident que ceux-ci occupent des positions centrées. Une mesure approchée de la densité $7,0 \pm 0,3$ suffit à préciser que cette maille contient deux unités PbF_3 (densité calculée : 7,15).

Une maille très voisine a été trouvée par R. Hoppe et K. Blinne [2] pour le fluorure complexe $SrPbF_6$ ($a = 5,21$ Å et $c = 4,48 \times 2 = 8,96$ Å). Les rayons ioniques de Sr^{2+} et Pb^{2+} étant respectivement 1,27 et 1,32 Å, il est probable que PbF_3 devra s'écrire $Pb^{2+}Pb^{4+}F_6$.

Les positions des atomes de fluor ont été recherchées à partir d'un diagramme de diffraction de neutrons effectué au C. E. N. Saclay (P. Mériel), qui par rapport au diagramme de diffraction des rayons X, fait apparaître quelques raies faibles, et de fortes modifications des intensités. Plusieurs modèles de structure ont été testés par un programme d'affinement par moindres carrés : le seul satisfaisant est celui de $KNbF_6$ qui impose le doublement de la maille selon l'axe c.

Le diagramme Debye-Scherrer de diffraction X indexé dans cette maille est donné par le tableau II.

Les positions atomiques dans le groupe d'espace $P\bar{4}C2$ (n° 116 des *Tables internationales de Cristallographie*) estimées avec un facteur de reliabilité de 0,12 et un facteur global de température de 3 Å^2 sont les suivantes :

$2\,Pb^{4+}$:	(2 *a*)	0	0	1/4,	0 0 3/4	
$2\,Pb^{2+}$:	(2 *d*)	1/2	1/2	0 ,	1/2 1/2 1/2	
$4\,F_I$:	(4 *e*)	x	x	1/4,	avec $x =$	0,29
$8\,F_{II}$:	(8 *j*)	x	y	z,	avec $x =$; $y =$; $z =$	0,25 ; 0,18 ; —0,09

TABLEAU II

Diagramme Debye-Scherrer (λ CuK$_\alpha$)

$h\ k\ l$(*)	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	Intensité
1 1 0	3,674	3,64	F
1 0 2	3,414	3,39	FF
1 1 1	3,407		
2 0 0	2,600	2,58	m
1 1 3	2,332	2,33	f
2 1 0	2,326		
0 0 4	2,261	2,26	mf
2 0 2	2,254		
2 1 1	2,253		
1 0 4	2,074	2,06	FF
2 1 2	2,068		
1 1 4	1,926	1,927	mF
2 1 3	1,842	1,836	m
2 2 0	1,839		
2 0 4	1,706	1,709	m
2 2 2	1,704		
3 1 0	1,645	1,643	mF
1 1 5	1,623	1,618	m
2 1 4	1,621		
3 0 2	1,619		
1 0 6	1,448	1,453	mf
2 2 4	1,427	1,429	mf
3 2 2	1,374	1,374	mF
3 0 4	1,375		
3 1 4	1,330	1,330	m
4 0 0	1,300	1,301	f
2 0 6	1,303		
2 1 6	1,265	1,269	m
3 3 0	1,225	1,227	f

(*) Indices de la maille doublée selon l'axe *c*.
F, forte; m, moyenne; f, faible.

L'environnement distinct des deux groupes d'atomes de plomb est en faveur de la présence des deux valences. Le plomb tétravalent se trouverait dans les octaèdres de fluor légèrement déformés, les distances Pb^{4+}—F étant toutes de l'ordre de 2,15 Å. Le plomb divalent aurait un environnement de huit atomes de fluor que l'on peut décomposer en un double tétraèdre, l'un avec une distance Pb—F longue (2,70 Å), l'autre avec une distance Pb—F courte (2,30 Å) de beaucoup inférieure à la somme des rayons ioniques, mais cependant du même ordre que les distances Pb^{2+}—O dans PbO et dans Pb_2O_3 [3].

PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES. — PbF_3 est diamagnétique entre —180°C et l'ambiante, ce qui est en accord avec la présence d'ions de plomb di et tétravalents.

Il est décomposé très rapidement par l'humidité atmosphérique en PbF_2 et PbO_2.

Par chauffage dans un courant d'azote sec à 450°, il est, comme PbF_4, détruit avec formation de PbF_2 et libération de fluor.

Il réagit avec les fluorures alcalins (KF, RbF, CsF) pour former des fluorures complexes solides de formule globale M_3PbF_6 par chauffage à 300°C dans des tubes en or scellés.

(*) Séance du 23 octobre 1972.

(1) M. Tournarie : (*a*) *Notes du 4e Congrès international de Cybernétique*, Namur, 1964; (*b*) *Actes du Colloque sur les calculs cristallographiques*, Grenoble, 1965.

(2) R. Hoppe et K. Blinne, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 293, 1958, p. 251.

(3) J. Bouvaist et D. Weigel, *Acta Cryst.*, A 26, 1970, p. 501.

C. E. A., C. E. N. Saclay,
Division de Chimie,
B. P. n° 1,
91190 *Gif-sur-Yvette,*
Essonne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagramme d'équilibre des phases solide et liquide du système sulfate de sodium-métavanadate de sodium.* Note (*) de MM. René Barde et Jacques Dubois, présentée par M. Georges Champetier.

Dans le cadre des études physicochimiques des processus de corrosion des échangeurs haute température des générateurs de vapeur chauffés au mazout lourd, il apparaît opportun de préciser les propriétés des composés rencontrés dans les cendres de combustibles. Dans ce but, il a été procédé à la détermination du diagramme d'équilibre des phases solide et liquide du système sulfate de sodium-métavanadate de sodium, sous atmosphère d'air.

Parmi les composés identifiés dans les dépôts qui se forment à la surface des tubes des échangeurs haute température des générateurs de vapeur, on rencontre souvent le sulfate de sodium Na_2SO_4 et le métavanadate de sodium $NaVO_3$ ([1]). Les données disponibles dans la littérature [([2]), ([3])] ne concernent que le système sulfate de sodium-hémipentoxyde de vanadium.

Les deux diagrammes publiés ne sont pas véritablement des diagrammes d'équilibre, car il y a une réaction chimique entre l'hémipentoxyde de vanadium et le sulfate de sodium [([4]), ([5])]. Fotiev et Slobodin [([6]), ([7]), ([8])] ont montré par analyse thermogravimétrique, qu'en atmosphère d'air les mélanges sulfate de sodium-hémipentoxyde de vanadium n'étaient pas stables au-dessus de 500°C. Quelle que soit la composition initiale, ces mélanges forment un bronze oxygéné du vanadium de formule $Na_{0,33}V_2O_5$ avec dégagement de trioxyde de soufre SO_3. Les composés obtenus en fin de compte dépendent ensuite de la composition initiale, de la température, et du temps de mise en contact ; une étude ([9]) est actuellement en cours afin d'étudier la cinétique de ces réactions en présence d'une atmosphère gazeuse contenant du trioxyde de soufre.

La présente étude a été effectuée du fait de la présence simultanée de sulfate de sodium et de métavanadate de sodium dans des dépôts réels observés sur les tubes de surchauffeurs.

1. Choix de l'atmosphère gazeuse. — Le choix de la nature de l'atmosphère gazeuse au-dessus des sels étudiés doit tenir compte des conditions réelles dans lesquelles se trouvent les cendres dans les générateurs de vapeur. L'oxygène, le dioxyde et le trioxyde de soufre étant présents dans les gaz de combustion, il importait d'en étudier préalablement l'effet éventuel sur les équilibres étudiés.

Une étude thermogravimétrique préliminaire a été effectuée sur trois compositions : 15, 20 et 75 % en métavanadate (concentrations molaires). Deux séries d'expériences ont été faites :

— l'une sous une atmosphère contenant : azote, oxygène 1 %, SO_2 2 000 p. p. m. volume et SO_3 à l'équilibre en présence de mousse de platine, ce qui correspond à la composition moyenne des gaz de combustion ;

— l'autre sous une atmosphère d'air.

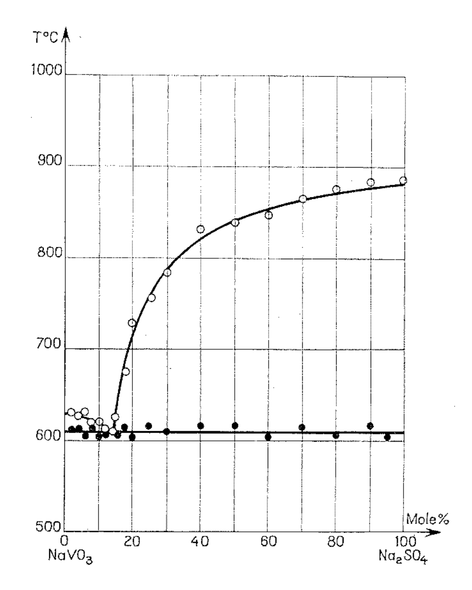


Diagramme d'équilibre du système $NaVO_3$-Na_2SO_4.

Dans les deux cas aucune variation de masse n'a été mise en évidence pour ces mélanges portés pendant 24 h à 1000°C.

Un contrôle radiocristallographique n'a pas indiqué de modification dans la nature des composés.

En conséquence, l'expérimentation a été poursuivie en atmosphère d'air, étant entendu que les résultats obtenus peuvent être étendus à l'atmosphère dont la composition est donnée précédemment.

2. Conditions expérimentales. — Deux techniques ont été utilisées pour l'établissement du diagramme : l'analyse thermique directe à flux thermique constant et l'analyse thermique différentielle.

En analyse à flux thermique constant la température de l'échantillon (40 g environ) mesurée par un thermocouple en platine-platine rhodié à 10 % de rhodium est enregistrée sur un appareil potentiométrique du type « Speedomax MECI ». Cette technique a été utilisée en raison d'un

phénomène important de retard à la solidification observé dans tout le domaine de compositions. Dans cette méthode le chauffage de l'échantillon est opéré en maintenant constante une différence de température entre le mélange étudié contenu dans le creuset, et un point du four voisin du creuset.

Le dispositif d'analyse thermique différentielle comporte une enceinte constituée d'un tube d'alumine contenant trois creusets de platine, l'un renfermant l'échantillon étudié (de l'ordre de 0,2 g) et les deux autres de la poudre d'alumine calcinée servant de référence. Un enregistreur galvanométrique XY enregistre la courbe mesurant la différence de température ΔT entre l'échantillon et une référence, en fonction de la température T de l'autre référence. La vitesse de montée en température est de 20°C/mn.

Chaque mélange provenant d'une analyse thermique a été ensuite examiné par diffraction X, afin d'en déterminer les phases après retour à la température ambiante.

Le sulfate de sodium de provenance « Merck » ou « Prolabo R. P. » est séché à l'étuve à 110°C.

Le métavanadate de sodium $NaVO_3$ n'étant pas disponible dans le commerce, le produit de départ est l'hydrate $NaVO_3$, 4 H_2O d'origine Merck [10]. Ce produit porté à 650°C pendant 30 mn conduit au métavanadate $NaVO_3$ anhydre.

Après broyage, le métavanadate anhydre est utilisé immédiatement car sa tendance à la réhydratation sous la forme $NaVO_3$, H_2O n'est pas négligeable.

3. Résultats et conclusion. — Les mesures relatives au solidus n'ont pû être faites qu'à l'échauffement. En effet, au refroidissement, le retard à la solidification finale se poursuit jusqu'à 575°C.

Le diagramme sulfate de sodium-métavanadate de sodium reporté sur la figure a été tracé en tenant compte des déterminations expérimentales par les deux méthodes utilisées. L'échelle des abscisses correspondant à la concentration molaire de sulfate de sodium dans le mélange.

Les deux composés ne sont pas miscibles à l'état solide, ce qui conduit à un système comportant un eutectique pour 14 % en moles de sulfate de sodium; cet eutectique fond à 610 $\pm$ 5°C. Il n'a pas été possible de mettre en évidence s'il existait un petit domaine de solution solide à chaque extrémité du diagramme.

Les spectres de diffraction X confirment la non miscibilité à l'état solide du sulfate et du métavanadate de sodium qui sont décelables dans tout le domaine de composition entre 1 et 95 % molaire de sulfate de sodium.

La température de la surface externe des surchauffeurs des générateurs de vapeur fonctionnant à 565°C de température de surchauffe, étant estimée

voisine de 615°C, nous noterons que les dépôts contenant simultanément du sulfate et du métavanadate de sodium représentent un risque latent de corrosion à partir de 575°C et un danger certain à partir de 610°C.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) M. JACQUIN et R. BARDE, *E. D. F. Bulletin des Études et Recherches*, série A, n° 1, 1971, p. 41.

(2) G. W. GUNNINGHAM et A. BRASUNAS, *Corrosion*, 12, 1956, p. 309 *t*-450 *t*.

(3) V. V. ILLARIONOV, R. P. OZÉROV et E. V. KIL' DISHEVA, *J. Chem. Phys.*, U. R. S. S., 2, 1957, p. 884.

(4) S. POLLMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 340, 1965, p. 340.

(5) A. M. COATS, *J. Inst. Fuel*, 42, (337), 1969, p. 75-82.

(6) A. A. FOTIEV et B. V. SLOBODIN, *Zhur. Prikl. Khim.*, 38, 1965, p. 499.

(7) B. V. SLOBODIN et A. A. FOTIEV, *Trudy Inst. Khim. Ural'sk. Fil. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 9, 1966, p. 57.

(8) A. A. FOTIEV, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 14, (5), 1969.

(9) R. BARDE, Étude en cours.

(10) J. RICHARD, *Étude du comportement de Matériaux métalliques en milieu de vanadates fondus* (*Thèse*, C. N. A. M., Paris, 16 février 1971).

E. D. F.,
Direction des Études et Recherches,
6, quai Watier,
78400 Chatou,
Yvelines.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude d'halogénopnictures alcalinoterreux. Iodophosphure et iodoarséniure de calcium :* Ca_2PI *et* Ca_2AsI. Note (*) de

MM. **Christian Hamon**, **Roger Marchand** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Les iodopnictures Ca_2PI et Ca_2AsI ont été préparés à partir des éléments à 700-750°C. Ils sont de couleur jaune-vert et s'hydrolysent facilement. Ils cristallisent dans le système rhomboédrique. A l'intérieur de chacun des systèmes Ca_3Y_2-CaI_2 (Y = P, As ou Sb), nous avons aussi mis en évidence une phase cubique. Les deux sortes de composés dérivent du point de vue structural du type NaCl et s'apparentent, de ce fait, aux calcogénures correspondants.

Parmi les halogénopnictures, dans lesquels un halogène et un élément du groupe V *b* interviennent pour former le réseau anionique, les halogénonitrures sont les plus connus. Les dérivés phosphorés, arséniés ou antimoniés sont encore peu nombreux et n'ont été décrits que pour des éléments du groupe II *b* [([1]) à ([13])]. Encore faut-il, parmi eux, distinguer les composés Zn_3PI_3 et Zn_3AsI_3, obtenus par Suchow et coll. ([1]) qui, seuls, s'apparentent aux calcogénures.

Il nous a paru intéressant d'examiner les possibilités de préparer avec les alcalinoterreux, des halogéno-phosphures, -arséniures et -antimoniures, proches des calcogénures correspondants, lesquels sont tous de structure NaCl. Pour des raisons expérimentales, nous avons d'abord choisi l'iode comme halogène et nous présentons dans ce travail quelques résultats relatifs au calcium.

Zn_3PI_3 et Zn_3AsI_3 avaient été préparés par chauffage de mixtes pnicture-iodure de zinc. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir ces corps à la même température, directement à partir des éléments. Cette constatation préalable, appliquée avec succès au calcium, nous a permis de nous affranchir des systèmes binaires Ca-Y (Y = P, As ou Sb), qui sont encore très mal connus.

Nous avons pu caractériser deux types de composés, apparentés structuralement.

Phases cubiques. — Dans chacun des trois systèmes Ca-Y-I intervient une phase qui présente à l'analyse radiocristallographique les raies caractéristiques des composés de type NaCl, accompagnées de quelques raies faibles de surstructure définissant vraisemblablement un ordre anionique. Les paramètres des mailles cubiques correspondantes $a = 2\,a_0$ (a_0 : maille NaCl) sont tout à fait comparables aux paramètres de CaSe et CaTe en particulier. Ces phases, assez délicates à préparer à l'état pur,

TABLEAU

Diagrammes Debye-Scherrer de Ca_2PI *et* Ca_2AsI (K_α Cu)

Ca_2PI			H K L	$h\,k\,l$	Ca_2AsI		
I/I_0	d_{obs}	d_{calc}	Rh.	Hex.	I/I_0	d_{obs}	d_{calc}
f	7,40	7,399	1 1 1	0 0 3			
mF	3,69	3,699	2 2 2	0 0 6	m	3,71	3,712
		3,675	1 0 0	1 0 1			3,747
fm	3,532	3,532	1 1 0	1 0 2	m	3,599	3,597
TF	3,090	3,093	2 1 1	1 0 4	TF	3,137	3,139
mF	2,855	2,854	2 2 1	1 0 5	fm	2,888	2,891
fm	2,469	2,466	3 3 3	0 0 9	f	2,473	2,475
mF	2,226	2,225	3 3 2	1 0 8	mF	2,246	2,246
mF	2,150	2,151	$\bar{1}$ 1 0	1 1 0	mF	2,195	2,194
tf	2,067	2,066	2 1 0	2 $\bar{1}$ 3			
f	1,910	1,907	4 3 3	1 0 10	fm	1,923	1,922
m	1,858	1,860	3 2 1	2 $\bar{1}$ 6	fm	1,888	1,889
		1,857	$\bar{1}$ 1 1	2 0 1			1,893
		1,837	2 0 0	0 0 12			1,873
		1,850	4 4 4	2 0 2	tf	1,854	1,856
m	1,767	1,774	4 4 3	1 0 11	m	1,797	1,787
		1,766	2 2 0	2 0 4			1,799
f	1,719	1,718	3 1 1	2 0 5	tf	1,749	1,748
m	1,621	1,621	4 3 2	2 1 9	f	1,643	1,642
m	1,549	1,552	5 4 4	1 0 13	m	1,569	1,562
		1,547	4 2 2	2 0 8			1,570
f	1,459	1,459	5 5 4	1 0 14	f	1,468	1,467
tf	1,427	1,427	4 4 2	2 0 10	tf	1,447	1,446
m	1,403	1,406	$\bar{2}$ 1 0	2 1 1	fm	1,419	1,434
		1,403	5 4 3	2 $\bar{1}$ 12			1,417
		1,397	$\bar{1}$ 2 1	3 $\bar{1}$ 2			1,425
m	1,366	1,369	5 3 3	2 0 11	m	1,391	1,386
		1,365	3 1 0	3 $\bar{1}$ 4			1,391
f	1,343	1,342	3 2 0	3 $\bar{1}$ 5	ttf	1,370	1,367
tf	1,301	1,300	6 5 5	1 0 16	tf	1,306	1,307
			4 2 1	3 $\bar{1}$ 7			1,309
m	1,258	1,259	5 5 3	2 0 13	fm	1,278	1,272
		1,256	4 3 1	3 $\bar{1}$ 8			1,277
tf	1,244	1,242	$\bar{2}$ 1 1	3 0 0	f	1,268	1,267
tf	1,234	1,233	6 6 6	0 0 18			
		1,232	6 6 5	1 0 17			

qui possèdent un domaine d'homogénéité dans le système Ca_3Y_2-CaI_2, feront l'objet d'une publication ultérieure.

PHASES RHOMBOÉDRIQUES. — Dans le cas du phosphore et de l'arsenic, nous avons préparé deux composés moins riches en iode que les précédents, de formule respective Ca_2PI et Ca_2AsI. Leurs diagrammes Debye-Scherrer sont très voisins (tableau). Nos expériences n'ont pas permis de caractériser un dérivé antimonié similaire.

Ca_2PI et Ca_2AsI sont préparés par chauffage des éléments en tubes de silice scellés sous vide de 10^{-2} Torr, à température voisine de 700-750°C. Le calcium est utilisé directement sous sa forme granulée du commerce ou bien sous forme plus divisée obtenue par broyage à basse température [14]. La poudre de phosphore rouge est préalablement comprimée pour éviter, lors du chargement des tubes, une réaction avec l'iode dès la température ambiante. L'emploi d'un excès de calcium contribue à atténuer l'hétérogénéité des mélanges initiaux. Les produits, après réaction, se séparent facilement de cet excès de métal et n'en sont pas souillés comme le prouvent les tests effectués dans l'ammoniac liquide. Ainsi, pour préparer le dérivé phosphoré directement à l'état pur, il faut utiliser au départ des rapports Ca/P/I = 4/1/1. Les hétérogénéités sont plus difficiles à éliminer dans le cas de l'arsenic; deux chauffages successifs séparés par un broyage sont alors nécessaires.

Voici les résultats des analyses chimiques :

Ca_2PI : calculé %, Ca 33,68; I 53,31; trouvé %, Ca 34,1; I 55,3.

Ca_2AsI : calculé %, Ca 28,43; I 45,00; trouvé %, Ca 28,7; I 44,5.

Ca_2PI et Ca_2AsI, de couleur jaune-vert, s'hydrolysent facilement en donnant notamment de l'oxyde de calcium et des phosphines (ou des arsines). Leur attaque par l'eau est instantanée et violente.

Des monocristaux des deux composés ont été obtenus. Ils se présentent sous forme de très fines lamelles translucides plus ou moins stratifiées. Leur mauvaise qualité et leur extrême fragilité ne permettent pas actuellement d'envisager leur utilisation.

La comparaison des diagrammes Debye-Scherrer de Ca_2PI et Ca_2AsI avec ceux des phases cubiques correspondantes précédemment signalées révèle plusieurs dédoublements de raies permettant de prévoir une déformation rhomboédrique.

Nous l'avons confirmée dans le cas de Ca_2PI en utilisant une méthode automatique d'indexation des diagrammes de poudre [15] qui a fourni une solution univoque correspondant au système hexagonal et aux paramètres :

$$a = 4{,}30_8\ \text{Å}, \qquad c = 22{,}17_3\ \text{Å},$$

à partir desquels ont été calculés, puis affinés, les paramètres rhomboédriques :

$$a_r = 7{,}805\ (3)\ \text{Å}, \qquad \alpha = 32{,}006\ (19)^\circ.$$

On a de même pour Ca_2AsI :

maille hexagonale :	$a = 4{,}39_0$ Å,	$c = 22{,}25_5$ Å;
maille rhomboédrique :	$a_r = 7{,}845$ (2) Å,	$\alpha = 32{,}488$ (15)°.

La densité de Ca_2PI, mesurée dans le tétrachlorométhane, a été trouvée égale à 3,2, d'où Z = 1 (maille rhomboédrique) ($d_{calc} = 3{,}33$). Ca_2AsI : $d_{obs} = 3{,}7$; $d_{calc} = 3{,}78$.

L'hypothèse d'une déformation de l'empilement de type NaCl selon l'axe A_3 conduit à placer comme suit les différents atomes dans la maille rhomboédrique

1 I	0	0	0	
1 P (ou 1 As).......	1/2	1/2	1/2	
2 Ca................	x	x	x,	$\bar{x}\ \bar{x}\ \bar{x}$ $(x \sim 1/4)$

c'est-à-dire dans les positions respectives 1 a, 1 b et 2 c des groupes spatiaux $R\bar{3}$, R 32 ou $R\bar{3}m$ qui sont équivalents dans ce cas, puisque tous les atomes sont situés à l'origine ou sur l'axe ternaire de la maille rhomboédrique. La répartition des atomes d'iode et de phosphore (ou d'arsenic) est ordonnée.

L'enregistrement au compteur proportionnel des raies de diffraction de Ca_2PI a permis d'effectuer des premiers calculs qui vérifient cette hypothèse. Une étude structurale complète est en cours.

(*) Séance du 27 novembre 1972.
(1) L. Suchow, M. B. Witzen et N. R. Stemple, *Inorg. Chem.*, (3), 2, 1963, p. 441.
(2) L. Suchow et N. R. Stemple, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 766.
(3) H. Puff, J. Berg et H. Gotta, *Naturwiss.*, 52, 1965, p. 452.
(4) H. Puff et H. Gotta, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 341, 1965, p. 324.
(5) H. Puff et J. Berg, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 343, 1966, p. 259.
(6) D. Grdenic, K. Strunjak et H. Dedic, *Arkiv Kemiju*, 27, 1955, p. 59.
(7) H. Puff et H. Gotta, *Naturwiss.*, 51, 1964, p. 535.
(8) H. Puff et H. Gotta, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 333, 1964, p. 280.
(9) H. Puff, R. Skrabs, H. Gotta et P. Blunck, *Naturwiss.*, 52, 1965, p. 494.
(10) H. Puff et H. Gotta, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 337, 1965, p. 157.
(11) H. Puff, J. Horst et P. Blunck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 337, 1965, p. 164.
(12) H. Puff et H. Gotta, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 341, 1965, p. 217.
(13) H. Puff et H. Gotta, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 343, 1966, p. 225.
(14) J. David, *Bull. Soc. Sci. Bretagne*, 46, 1971, p. 157.
(15) D. Loüer et M. Loüer, *J. Appl. Cryst.*, 5, 1972, p. 271.

Laboratoire de Chimie minérale C,
U. E. R. Structure et Propriétés
de la Matière,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex,*
Ille-et-Vilaine.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par diffraction* X *et analyse thermique du malonate double cuivre* (II)-*ammonium*. Note (*) de MM. **François Charbonnier** et **Yves Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation, identification et étude de la thermolyse d'un nouveau composé défini, monoclinique : le malonate double cuivre (II)-ammonium anhydre (maille C : $a = 9{,}118 \pm 0{,}020$ Å; $b = 13{,}789 \pm 0{,}011$ Å; $c = 9{,}403 \pm 0{,}021$ Å; $\beta = 119^o \pm 22'$).

A. Préparation. — Dans 250 cm^3 d'eau distillée, on dissout des quantités égales (0,025 mole) de malonate neutre d'ammonium (obtenu par action contrôlée de l'ammoniaque sur l'acide malonique) et de malonate de cuivre tétrahydraté, précédemment décrit [1]. Abandonnée à l'air pour concentration lente, la solution bleu-violet obtenue laisse déposer des cristaux bleu clair agglomérés. En traitant la solution par l'éthanol, on obtient le même composé qui précipite alors en cristaux très fins. L'analyse chimique indique que l'on a affaire à un sel anhydre. Dans l'hypothèse d'une composition $Cu(NH_4)_2(C_3H_2O_4)_2$, les proportions pondérales calculées sont conformes aux valeurs observées :

	Cu %	C %	H %	N %
Calculé.......	20,92	23,71	3,98	9,23
Observé.......	20,95	23,77	3,99	9,51

Il ne peut s'agir d'un mélange en quantités égales des malonates de départ : le diagramme de poudre en effet est exempt des raies caractéristiques de ces sels et la décomposition commence vers 190°C (§ C), alors que le malonate d'ammonium perd de l'ammoniac dès 90°C.

B. Étude radiocristallographique. — Des fragments de cristaux prélevés sur les agglomérats obtenus par évaporation lente de la solution aqueuse sont étudiés en chambre de Weissenberg. Les diagrammes obtenus montrent que ces fragments ne sont jamais parfaitement monocristallins. On peut néanmoins indexer les taches et déterminer le réseau réciproque à partir des diagrammes d'équiinclinaison des cinq premières strates. Le réseau cristallin est monoclinique à bases centrées (mode C), l'axe d'oscillation étant un axe $\vec{c}$.

Des diagrammes de poudre en chambre de Guinier sont effectués avec étalon interne d'aluminium sur des cristaux broyés de la même préparation. Les paramètres de maille approchés obtenus avec les cristaux

permettent d'indexer toutes les raies observées et de préciser la valeur des paramètres de la maille C :

$$a = 9{,}118 \pm 0{,}020 \text{ Å}, \qquad c = 9{,}403 \pm 0{,}021 \text{ Å},$$
$$b = 13{,}789 \pm 0{,}011 \text{ Å}, \qquad \beta = 119^\circ 00' \pm 22'.$$

Dans le tableau, on a éliminé les indices $h\,k\,l$ qui ne vérifiaient pas la règle $h + k = 2\,n$ déjà observée sur les diagrammes de Weissenberg. Néanmoins, de nombreuses raies peuvent être indexées de plusieurs façons.

TABLEAU

Diagramme en chambre de Guinier

$2\,\pi\,\mathrm{R} = 360$ mm; $\lambda\,(\mathrm{CuK}\alpha_1) = 1{,}54051$ Å;

$$10^5 \sin^2\theta_c = 933{,}5\,h^2 + 312{,}0\,k^2 + 877{,}25\,l^2 + 877{,}25\,hl.$$

I	$10^5 \sin^2\theta$ (obs.)		$10^5 \sin^2\theta$ (calc.)	$h\ k\ l$
tF....	1 248	± 10	1 248	0 2 0
			1 245	1 1 0
				$\bar{1}$ 1 1
F.....	2 125	13	2 125	0 2 1
f^+....	3 005	15	3 000	1 1 1
			3 000	$\bar{1}$ 1 2
tf....	3 516	16	3 509	0 0 2
tF....	3 738	17	3 734	2 0 0
				$\bar{2}$ 0 2
			3 741	1 3 0
				$\bar{1}$ 3 1
F^-...	4 107	17	4 105	$\bar{2}$ 2 1
m....	4 761	19	4 757	0 2 2
m....	4 978	19	4 992	0 4 0
			4 982	2 2 0
				$\bar{2}$ 2 2
m^-...	5 487	20	5 495	1 3 1
				$\bar{1}$ 3 2
tF....	5 836	20	5 869	0 4 1
F.....	6 502	22	6 508	1 1 2
				$\bar{1}$ 1 3
m....	6 989	22	6 959	$\bar{3}$ 1 1
				$\bar{3}$ 1 2
m^+...	7 623	23	7 613	2 2 1
				$\bar{2}$ 2 3
f.....	8 475	24	8 501	0 4 2
F^-...	8 710	50	8 733	1 5 0
			8 726	2 4 0
			8 713	3 1 0
f^+....	8 994	25	9 003	1 3 2
				$\bar{1}$ 3 3

I	$10^5 \sin^2\theta$ (obs.)		$10^5 \sin^2\theta$ (calc.)	$h\ k\ l$
f^-....	9 148	± 25	9 143	0 2 3
f.....	9 457	26	9 455	$\bar{3}$ 3 1
				$\bar{3}$ 3 2
m....	10 429	54	10 487	1 5 1
				$\bar{1}$ 5 2
m....	11 198	28	11 232	0 6 0
			11 209	3 3 0
				$\bar{3}$ 3 3
m....	11 447	28	11 427	$\bar{4}$ 0 2
f^-....	11 762	28	11 772	1 1 3
				$\bar{1}$ 1 4
m....	12 030	56	12 000	2 2 2
				$\bar{2}$ 2 4
F.....	12 242	29	12 222	3 1 1
				$\bar{3}$ 1 4
tf^-...	13 617	60	13 552	$\bar{4}$ 2 1
				$\bar{4}$ 2 3
f.....	14 036	30	14 036	0 0 4
tf^-...	14 279	31	14 268	1 3 3
				$\bar{1}$ 3 4
f.....	14 438	31	14 446	$\bar{3}$ 5 1
				$\bar{3}$ 5 2
f^+....	14 725	31	14 741	0 6 2
			14 718	3 3 1
				$\bar{3}$ 3 4
f.....	14 938	31	14 938	4 0 0
				$\bar{4}$ 0 4
			14 966	2 6 0
				$\bar{2}$ 6 2

I	$10^5 \sin^2 \theta$ (obs.)		$10^5 \sin^2 \theta$ (calc.)	*h k l*
m....	15 725	± 32	15 744	2 4 2 $\bar{2}$ 4 4
m....	16 194	32	16 221	1 7 0 $\bar{1}$ 7 1
			16 201	3 5 0 $\bar{3}$ 5 3
			16 184	4 2 0 $\bar{4}$ 2 4
m....	17 541	66	17 597	2 6 1 $\bar{2}$ 6 3
			17 485	3 1 2 $\bar{3}$ 1 4
m⁻...	18 148	34	18 140	2 2 3 $\bar{2}$ 2 5
tf....	18 432	68	18 386	$\bar{5}$ 1 2 $\bar{5}$ 1 3
tf⁻...	19 028	34	19 028	0 4 4
tf⁻...	19 729	70	19 710	3 5 1 $\bar{3}$ 5 4
m....	19 969	35	19 968	0 8 0
			19 928	4 4 0 $\bar{4}$ 4 4
			19 981	3 3 2 $\bar{3}$ 3 5
m....	20 597	35	20 570	4 2 1 $\bar{4}$ 2 5
tf....	20 901	70	20 845	0 8 1
tf....	21 303	72	21 286	1 3 4 $\bar{1}$ 3 5
f.....	21 918	36	21 931	0 0 5
			21 884	2 4 3 $\bar{2}$ 4 5
tf....	22 699	37	22 659	$\bar{4}$ 6 2
			22 636	$\bar{5}$ 3 1 $\bar{5}$ 3 4

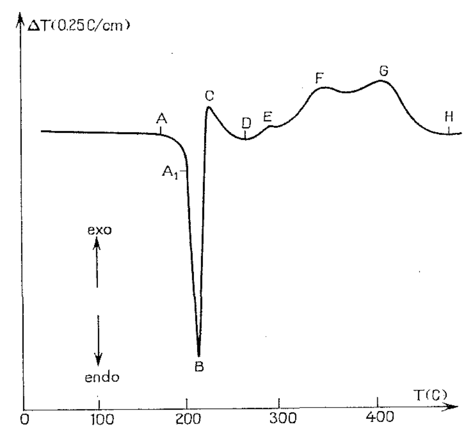
L'origine de ces coïncidences apparaît bien dans les valeurs des coefficients de la forme quadratique. En outre, l'angle β est voisin de 120°. Pourtant la symétrie monoclinique du réseau ne peut être mise en doute.

C. Étude de la stabilité thermique. — Le comportement du sel sous l'action d'une élévation contrôlée de la température est suivi par ATG et ATD. Les tracés d'ATG montrent un palier horizontal correspondant au domaine de stabilité thermique du sel, puis une partie en pente régulière, assez forte, traduisant la décomposition (avec dégagement d'ammoniac), enfin un second palier, horizontal sous vide (phase résiduelle : cuivre), légèrement incliné (gain de poids) à l'air ou sous atmosphère d'azote sec (il reste respectivement CuO et un mélange Cu_2O + CuO, l'oxyde cuivreux étant le plus abondant).

L'examen du sel chauffé sur bloc Maquenne montre qu'il subit une fusion non congruente, mais le départ d'ammoniac peut commencer avant la fusion. Sur un produit ayant commencé à perdre de l'ammoniac, mais n'ayant pas encore fondu, le diagramme de poudre ne montre que les raies du sel double initial.

Les tracés d'ATD (air ou atmosphère inerte) révèlent une certaine complexité de la décomposition (*fig.*). On observe deux pics contigus d'importances très inégales, l'un endothermique B, l'autre exothermique C, puis un « massif exothermique » entre D et H, plus important à l'air que sous azote sec. On isole les produits à divers stades de la décomposition (refroidissement immédiat à l'abri de l'air) et on les étudie aussitôt par diffraction X. A partir de A commence le départ d'ammoniac, avant que ne survienne la fusion (en A_1, le solide est toujours bleu pâle et son

diagramme de poudre ne montre que les raies du sel double). En B, le sel bleu a disparu ; le résidu se présente en écailles plus ou moins brillantes, adhérant aux parois du creuset. Le diagramme X montre les raies du cuivre (très intenses), celles du nitrure cuivreux Cu_3N (d'intensité moindre) et, très faibles, deux raies du sel double initial ($10^3 \sin^2 \theta$ observés : 1248 et 3 738). En C et D, ces deux raies ont disparu et le résidu est constitué du mélange $Cu + Cu_3N$; enfin en H, on a un mélange $Cu_2O + CuO$, ce dernier en proportion bien moindre comme l'avait montré l'étude par ATG.



V = 5 C/mn ; m = 5 mg ; milieu inerte (azote sec).

Le pic B traduit la fusion non congruente du sel. La formation du nitrure Cu_3N aux températures observées semble due à la réaction de l'ammoniac avec de l'oxyde cuivreux issu comme le cuivre de la décomposition ; en effet, cet oxyde n'est pas mis en évidence au cours de la pyrolyse, en D, alors qu'il l'est dans le cas du malonate de cuivre ([1]). L'effet exothermique C n'est pas expliqué. La crête E du « massif exothermique » doit traduire la décomposition de Cu_3N à 300°C ([2]) et la partie FGH l'oxydation du cuivre, réaction amplifiée éventuellement par l'oxygène de l'air.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

([1]) F. Charbonnier et Y. Arnaud, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 203.
([2]) *Handbook of Chemistry and Physics*, 49e éd., Chemical Rubber Publishing Co, 1969.

Laboratoire de Synthèse minérale,
U. E. R.
de Chimie et Biochimie,
Université Claude Bernard,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône
et
Laboratoire de Chimie physique,
U. E. R.
de Chimie et Biochimie
et Laboratoire d'Étude des Matériaux,
I. N. S. A.,
69621 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les variations de conductivité électrique des oxydes* Eu_2O_3, Gd_2O_3 *et* Dy_2O_3 *à haute température en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre.* Note (*) de Mmes **Nicole Dherbomez**, **Hélène Breuil** et M. **Yves Wilbert**, présentée par M. Georges Champetier.

Ces oxydes, pratiquement stœchiométriques, sont des semi-conducteurs amphotères. Le passage du type *p* au type *n* est étudié en fonction de la température et de la pression d'oxygène.

Les études radiocristallographiques, thermogravimétriques et conductimétriques des oxydes Eu_2O_3, Gd_2O_3 et Dy_2O_3 à 99,9 % de pureté sont effectuées en fonction des deux facteurs de l'équilibre, température et pression partielle d'oxygène, à l'aide des techniques mises au point au

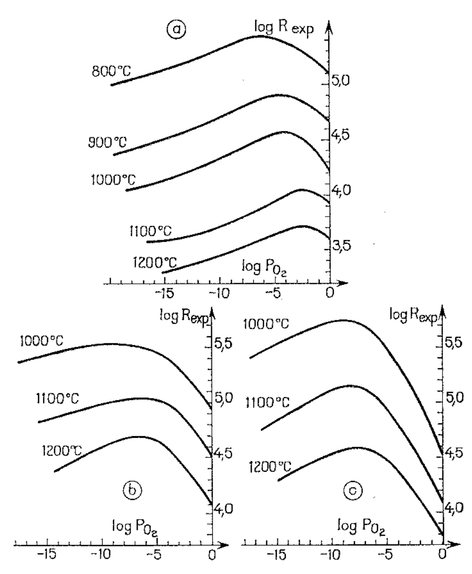


Fig. 1. — Variations isothermes, en fonction de la pression d'oxygène de la résistance électrique :
(*a*) de Eu_2O_3 cubique (800, 900 et 1000°C) et monoclinique (1100 et 1200°C) (diagramme log R_{exp}, log p_{O_2});
(*b*) de Gd_2O_3 cubique (diagramme log R_{exp}, log p_{O_2});
(*c*) de Dy_2O_3 cubique (diagramme log R_{exp}, log p_{O_2}).

laboratoire [(1) à (4)]. Les températures sont comprises entre 800 et 1200°C et les pressions d'oxygène varient de celle obtenue par de l'hydrogène saturé à 20°C en vapeur d'eau à celle de l'oxygène pur.

L'analyse aux rayons X d'échantillons trempés d'oxydes montre que la pression d'oxygène d'équilibre n'a pas d'influence sur la structure de ces composés. Les oxydes Gd_2O_3 et Dy_2O_3 cristallisent dans le système cubique,

type C, des lanthanides ($a_{Gd_2O_3} = 10,799$ Å ; $a_{Dy_2O_3} = 10,667$ Å) [(5) à (9)]. L'oxyde Eu_2O_3 passe à température croissante vers 1050°C de la structure cubique type C ($a = 10,855$ Å) à la structure monoclinique, type B ($a = 14,12$ Å ; $b = 3,60$ Å ; $c = 8,80$ Å ; $\beta = 100,0°$) (10).

Ces trois oxydes conservent pratiquement la composition stœchiométrique : les variations extrêmes du rapport oxygène/métal restent infé-

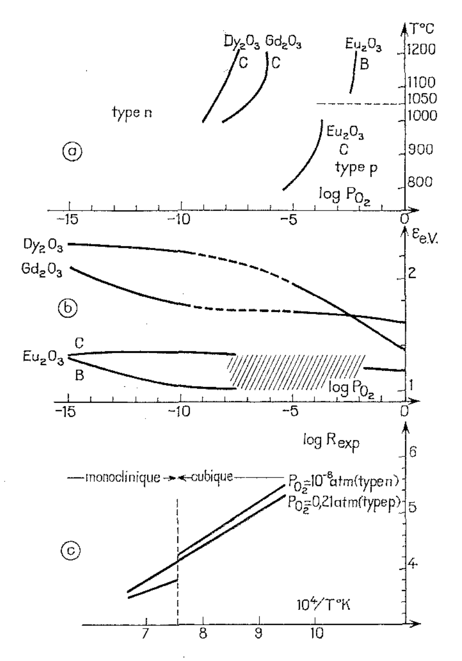


Fig. 2 — (*a*) Domaines d'existence des types *p* et *n* des oxydes Eu_2O_3, Gd_2O_3 et Dy_2O_3 (diagramme log p_{O_2}, T°C).
(*b*) Variations des énergies d'activation ε (diagramme ε, log p_{O_2}).
(*c*) Variations isobares de la résistance électrique de Eu_2O_3 en fonction de la température (diagramme log R_{exp}, 1/T°K).

rieures à 10^{-3}, limite de sensibilité de nos mesures. Les défauts de structure inappréciables à la thermobalance sont cependant mis en évidence par les variations isothermes de la résistance électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène (*fig.* 1 *a*, *b*, *c*).

Ces oxydes, de résistance élevée, sont des semi-conducteurs amphotères caractérisés par un changement de type de conduction *p-n* dans l'échelle décroissante des pressions d'oxygène. Cette résistance élevée, en accord avec la très faible variation de stœchiométrie, rend les mesures difficiles et empêche, en particulier, toute détermination reproductible de l'effet Seebeck pour ces trois oxydes.

Nos expériences effectuées sur des échantillons contenant un millième d'impuretés ne permettent pas de déduire dans les domaines *p* ou *n* les pentes réelles de la variation isotherme de la résistance des oxydes purs. En effet, comme dans le cas de Nd_2O_3 ([11]), la résistance expérimentale résulte de l'association en parallèle des trois résistances : R_p, R_n, représentatives des défauts de types *p* et *n*, et R_i, représentative des défauts dus aux impuretés.

Cependant, la position du maximum (transition *p-n*) est indépendante de la teneur en impuretés. Nous pouvons donc, dans le plan $\log p_{O_2}/T$, délimiter, pour chaque oxyde pur, les régions où les défauts de type *p* ou de type *n* sont majoritaires et définir les courbes de cette transformation du second ordre (*fig.* 2 *a*).

Les variations des énergies d'activation de conduction ε, définies par $R = R_0 \exp(+\varepsilon/k\,T)$, en fonction de la pression d'oxygène sont indiquées dans la figure 2 *b*. La transformation allotropique de Eu_2O_3 de la structure C à la structure B n'entraîne pas, dans la région de type *p*, de variation appréciable de R_0 ; dans la région de type *n*, la valeur de R_0 change avec la structure (*fig.* 2 *c*).

(*) Séance du 27 novembre 1972.

([1]) A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966; *Rev. int. Htes Temp.* et *Réfr.*, 3, 1965, p. 201.
([2]) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.
([3]) Y. Wilbert, *Thèse*, Amiens, 1971.
([4]) J. J. Oehlig, H. Le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 421.
([5]) A. Iandelli, *Gazz. Chim. Ital.*, 77, 1947, p. 312.
([6]) M. V. Shafer et R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 563.
([7]) R. S. Roth et S. J. Schneider, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 64 A, 1960, p. 309.
([8]) J. Warshaw et R. Roy, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 2048.
([9]) V. B. Glushkova et A. G. Boganov, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1965, p. 1131.
([10]) C. E. Curtis et A. G. Tharp, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42, 1959, p. 151.
([11]) Y. Wilbert, H. Breuil et N. Dherbomez, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 782.

Laboratoire de Chimie générale,
U. E. R.
des Sciences exactes
et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80000 *Amiens,*
Somme.

CHIMIE ORGANIQUE. — *C-rhamnosylation de la vitexine : synthèse de la* C-L-*rhamnopyrannosyl*-6 C-β-D-*glucopyrannosyl*-8 *apigénine et comparaison avec la violanthine de* Viola tricolor *L.* Note (*) de Mlle **Marie-Claire Biol** et M. **Jean Chopin**, présentée par M. Georges Champetier.

La C-L-rhamnopyrannosyl-6 C-β-D-glucopyrannosyl-8 apigénine a été synthétisée par C-rhamnosylation de la vitexine par l'α-bromotriacétyl-2.3.4 L-rhamnopyrannose. Ses propriétés chromatographiques sont identiques à celles de l'isoviolanthine et son isomérisation acide donne naissance à un produit de mêmes propriétés chromatographiques que la violanthine de *Viola tricolor.*

Wagner, Rosprim et Düll [1] ont récemment proposé pour la violanthine, di-C-glycosylapigénine extraite de *Viola tricolor* L., la structure C-β-D-glucopyrannosyl-6 C-α-L-rhamnopyrannosyl-8 trihydroxy-5.7.4′ flavone (I), en fonction des résultats obtenus dans l'oxydation periodique et de la libération de glucose, arabinose et rhamnose par oxydation au chlorure ferrique. Par chauffage prolongé en milieu acide, la violanthine s'isomérise partiellement en isoviolanthine (II) plus hydrophile en chromatographie, ce qui a conduit à assigner la position 6 au reste glucosyl dans la violanthine, sachant que les C-glucosyl-8 dihydroxy-5.7 flavones, telle la vitexine (III), sont toujours plus hydrophiles que les C-glucosyl-6 flavones isomères.

(I) R_1 = β-D-glucopyrannosyl, R_2 = α-L-rhamnopyrannosyl

(II) R_1 = α-L-rhamnopyrannosyl, R_2 = β-D-glucopyrannosyl

(III) R_1 = H, R_2 = β-D-glucopyrannosyl

En vue de vérifier cette hypothèse, nous avons entrepris la C-rhamnosylation en 6 de la vitexine, puisque nous avions déjà réalisé la C-glucosylation [2] et la C-xylosylation [3] en 6 de la vitexine et, tout récemment, la C-rhamnosylation en 6 de l'apigénine [4].

Nous avons condensé l'α-bromotriacétyl-2.3.4 L-rhamnopyrannose (11,5 g; 32,6 mmol) sur la vitexine (0,7 g; 1,62 mmol) dans le méthanol (100 cm^3) en présence de méthylate de lithium (37 mmol) à température ordinaire. Après évaporation sous vide, reprise par l'eau et extraction au butanol, la phase aqueuse est hydrolysée en milieu HCl 2 N pendant 48 h à température ordinaire, puis extraite au butanol.

Les extraits butanoliques réunis sont chromatographiés sur une colonne de polyamide (2×54 cm) qui est éluée successivement par l'eau (9 000 cm^3), MeOH 20 % (5100 cm^3) puis MeOH 50 %, par fractions de 30 cm^3 qui sont contrôlées par spectrophotométrie dans l'ultraviolet et chromatographie avant et après hydrolyse acide. Les fractions 20 à 40 contiennent uniquement des O-rhamnosylvitexines et les fractions 40 à 170 un mélange de O- et C-rhamnosylvitexines. Les fractions 170 à 430, les plus riches en C-rhamnosylvitexine, sont réunies et chromatographiées sur papier « Whatman » n° 3 dans AcOH 5 % à front perdu. La bande supérieure est éluée et le produit, purifié par passage sur une petite colonne de polyamide, est cristallisé dans MeOH 20 %.

On obtient 7 mg de cristaux jaune pâle, F 221-223°, dont le spectre ultraviolet : λ_{max} 270 et 336 nm (MeOH 20 %), est déplacé par NaOAc : 278, 301 et 368 nm, par $AlCl_3$: 275, 301, 337 et 380 nm, et par NaOMe : 279, 325 et 395 nm. Les hydroxyles phénoliques en 7, 5 et 4' sont donc libres ([6]) et ce produit ne peut être que la C-α-L *rhamnopyrannosyl*-6 *vitexine* (II), l'hydrolyse acide à froid n'ayant pu s'accompagner d'une isomérisation importante.

Le spectre de masse n'a pas fourni de pic au-dessus de *m*/*e* 427, mais la présence du pic à *m*/*e* 295 comme pic principal au-dessus de *m*/*e* 270 confirme qu'il s'agit bien d'une di-C-glycosyl-6.8 apigénine et les pics situés entre *m*/*e* 270 et 427 coïncident avec ceux du spectre de masse de la violanthine naturelle.

En chromatographie sur papier, la C-rhamnosyl-6 vitexine s'avéra nettement différente de la violanthine naturelle. Afin de pouvoir faire une comparaison directe avec l'isoviolanthine, nous avons soumis une dizaine de milligrammes de violanthine authentique ([5]) à l'isomérisation acide par reflux dans MeOH-HCl 4 N (1 : 1) pendant 4 h. Le mélange obtenu est extrait au butanol et chromatographié sur gel de silice H dans le mélange acétate d'éthyle-pyridine-eau-méthanol (80 : 12 : 10 : 5) (APEM). La bande de R_f 0,35 correspondant à l'isoviolanthine, éluée, a fourni un produit dont le spectre ultraviolet et les R_f sur papier « Whatman » n° 1 dans AcOH 5 % (0,26), AcOH 15 % (0,45), AcOH 30 % (0,62), BAW (4 : 1 : 5) (0,45) et sur gel de silice G dans APEM (0,35) sont identiques à ceux de la C-rhamnosyl-6 vitexine. Malheureusement, la quantité trop faible d'isoviolanthine obtenue n'a pas permis l'isolement à l'état cristallisé nécessaire à l'obtention du spectre infrarouge.

D'autre part, nous avons soumis la C-rhamnosyl-6 vitexine à une isomérisation acide de 6 h dans les mêmes conditions. Par chromatographie sur papier dans AcOH 15 %, la bande correspondant au produit de transposition, c'est-à-dire la C-rhamnosyl-8 isovitexine (I), a donné une substance dont le spectre ultraviolet et les R_f sur papier « Whatman » n° 1 dans AcOH 5 % (0,46), AcOH 15 % (0,64), AcOH 30 % (0,75), BAW (4 : 1 : 5)

(0,50) et sur gel de silice G dans APEM (0,16) sont identiques à ceux de la violanthine naturelle.

Nous avons également obtenu un mélange de C-rhamnosyl-8 isovitexine (I) et de C-rhamnosyl-6 vitexine (II) en soumettant à l'hydrolyse acide les fractions 40 à 70. Les deux isomères ont été séparés par chromatographies successives sur colonne de polyamide et sur papier, mais la quantité de C-rhamnosyl-8 isovitexine isolée a été trop faible pour permettre de l'obtenir à l'état cristallisé.

Il n'a donc pas été possible de pouvoir faire une comparaison de spectres infrarouges entre produits synthétiques et naturels. Cependant, les résultats que nous avons obtenus dans la chromatographie des mono- et di-C-glycosyl dihydroxy-5.7 flavones en fonction de la nature des sucres nous permettent de conclure à l'identité de la C-rhamnosyl-6 vitexine de synthèse et de l'isoviolanthine.

La structure proposée par Wagner et coll. ([1]) pour la violanthine se trouve donc confirmée, puisque notre méthode de C-glycosylation ne modifie pas la structure cyclique de l'acétohalogénose utilisé et donne naissance au même anomère que la O-glycosylation classique. Or, l'α-bromo triacétyl-2.3.4 L-rhamnopyrannose conduit régulièrement à des O-α-L-rhamnopyrannosides.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

([1]) H. Wagner, L. Rosprim et P. Düll, *Z. Naturforsch.*, 27 *b*, 1972, p. 954.

([2]) J. Chopin, B. Roux, M.-L. Bouillant, A. Durix, A. d'Arcy, T. Mabry et H. Yoshioka, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 980.

([3]) M.-L. Bouillant et J. Chopin, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1759.

([4]) J. Chopin et M.-C. Biol, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1435.

([5]) Dû au Professeur Wagner.

([6]) T. J. Mabry, K. R. Markham et M. B. Thomas, in *The systematic identification of flavonoids*, Springer Verlag, 1970, p. 41.

Laboratoire de Chimie biologique,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de quelques dérivés nitrés α-éthyléniques.* Note (*) de Mlle **Odile Convert**, MM. **Philippe Bassinet**, **Henri Moskowitz** et **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

Poursuivant notre étude sur la réduction électrochimique des dérivés nitrés α-éthyléniques [(1), (2)], nous présentons les résultats obtenus avec le bromo-1 nitro-1 méthyl-3 butène-1, $(CH_3)_2CH-CH=C(Br)(NO_2)$ (I), le dibromo-1.4 dinitro-1.4 butadiène, $(NO_2)(Br)C=CH-CH=C(Br)(NO_2)$ (II) et le bis-(β-nitrovinyl)-1.4 benzène, $C_6H_4(CH=CHNO_2)_2$ (III).

1. $(CH_3)_2CH-CH=C(Br)(NO_2)$. — A. Résultats. — L'étude de ce composé a pour but de compléter celle du β-bromo β-nitro styrène (1). (I) présente dans sa zone de stabilité (pH 0-7; CH_3CN, 40 %) une vague d'environ 4 $\mathcal{F}$ [référence $CH_3COC(NOH)CH_3$, 4 $\mathcal{F}$] suivie d'une deuxième vague mal définie dont la hauteur — voisine de 2 $\mathcal{F}$ à pH 1 — décroît lorsque le pH augmente. $E_{1/2}$ de la première vague, proche de celui de $(CH_3)_2CH-CH=CHNO_2$, varie de — 0,26 à — 0,70 V entre pH 0 et pH 7; pour la deuxième vague $E_{1/2}$ varie de — 0,90 à — 1,05 V. Des électrolyses en solutions diluées ($c = 2.10^{-3}$ M; H_2SO_4 0,6 N; CH_3CN, 40 %) au niveau du premier palier (E = — 0,50 V) ou du second (E = — 1,05 V) confirment le nombre d'électrons estimé par polarographie; des polarogrammes tracés au cours des électrolyses effectuées à E = — 0,50 V montrent que la deuxième vague décroît dans les mêmes proportions que la première.

Des électrolyses préparatives au niveau du premier palier [170 ml de solution contenant 40 % de CH_3CN, 6 g de H_2SO_4 et 3,9 g de (I); E = — 0,50 V] consomment environ 4 électrons par molécule et fournissent en moyenne 1,6 g d'huile, formée pour l'essentiel, d'un mélange de cinq composés (tableau, ligne α). Les composés ont été séparés par CPPV et leurs proportions estimées par CPV et RMN.

L'identification de (IV), (V), (VI), (VIII) a été effectuée par comparaison avec un échantillon authentique; pour (VII) les spectres RMN et infrarouges sont en accord avec la formule proposée. En remplaçant CH_3CN par CH_3OH et en opérant à 0° [(I) est instable en milieu méthonolique] on recueille, après consommation d'environ 4 électrons par molécule, 1,3 g d'huile contenant les mêmes composés (tableau, ligne β); contrairement au cas de $C_6H_5CH=C(Br)(NO_2)$ (1) on ne détecte pas de composés méthoxylés. Au niveau du deuxième palier [170 ml de solution contenant 40 % de CH_3CN, 6 g de H_2SO_4, 3,9 g de (I); E = — 1,05 V] il y a consommation de 5-5,5 électrons par molécule et on recueille en moyenne 1,3 g d'huile renfermant les mêmes composés en proportion différente (tableau, ligne γ).

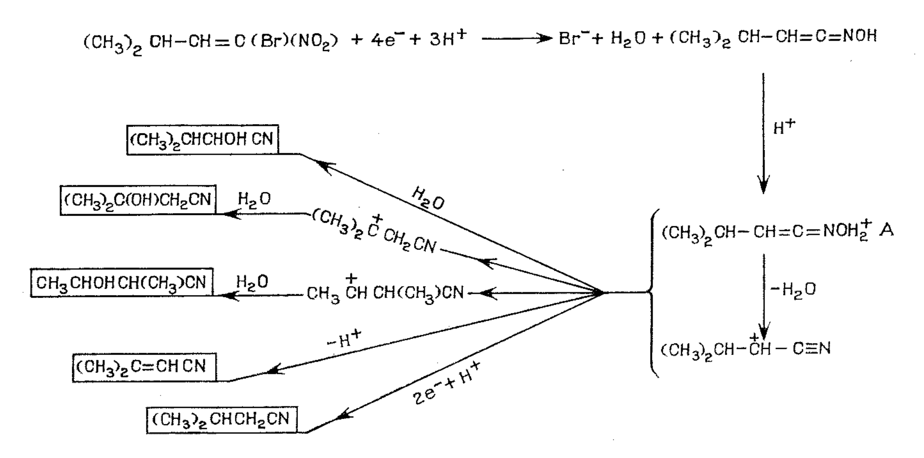
TABLEAU

Composés (en %) *obtenus par électrolyse de* (I)

	([a])	([b])	([c])	([d])	([e])
α	35	30	~2	15	~8
β	25	45	~2	25	~2
γ	20	25	~2	20	25

([a]) $(CH_3)_2C(OH)CH_2CN$ (IV);
([b]) $(CH_3)_2CHCHOHCN$ (V);
([c]) $(CH_3)_2C=CHCN$ (VI);
([d]) $CH_3CHOHCH(CH_3)CN$ (VII);
([e]) $(CH_3)_2CHCH_2CN$ (VIII).

B. MÉCANISME DE RÉDUCTION. — La polarographie et les résultats des électrolyses permettent de penser qu'au niveau du premier palier (I) est réduit en un composé A susceptible de réagir chimiquement pour conduire aux composés (IV), (V), (VI), (VII); A ou un composé en dérivant est d'autre part réductible (deuxième vague) en (VIII); l'obtention d'un peu de (VIII) lors des électrolyses effectuées au niveau du premier palier est probablement due à la faible séparation des deux vagues de (I). Le % important de l'ensemble (IV), (V), (VI), (VII) obtenu lors des électrolyses au niveau du deuxième palier pourrait être expliqué par une réactivité chimique élevée de A. Notre hypothèse est que A serait l'oxime protonée $(CH_3)_2CH-CH=C=NOH_2^+$ qui réagirait directement ou se déshydraterait pour conduire à un ion carbonium comme indiqué dans le schéma ci-dessous :



Remarque. — De la même manière les résultats obtenus avec $C_6H_5CH=C(Br)(NO_2)$ ([1]) peuvent être expliqués en supposant comme intermédiaire $C_6H_5CH=C=NOH_2^+$ susceptible de réagir lui-même ou d'engendrer un ion carbonium par déshydratation.

2. (Br) (NO_2) C=CH—CH=C (Br) (NO_2). — Ce composé présente entre pH 0,5 et 7,5 une vague d'environ 2 $\mathcal{F}$ de $E_{1/2}$ proche de la droite $E_{1/2} = +0{,}15 - 0{,}03$ pH en-dessous de pH 3,7 et voisin de la droite $E_{1/2} = +0{,}05$ V au-dessus. Cette première vague est suivie de plusieurs autres dont les hauteurs diminuent lorsque le pH croît : au-delà de pH 7 seule la première vague subsiste. La voltamétrie cyclique à balayage linéaire de tension entre + 0,2 et — 0,2 V montre à l'aller un pic cathodique et au retour un pic anodique de même hauteur (exemple : pH 4,8, $v = 0{,}1$ V.s^{-1}, $E_c = +0{,}06$ V, $E_A = +0{,}11$ V). La faible stabilité de (III) n'a permis de réaliser que des électrolyses en solution diluée. A pH 1,6, au niveau du premier palier ($c = 2.10^{-3}$ M; CH_3CN 40 %; E = — 0,15 V) il y a consommation de 6,4 électrons par molécule. Des résultats antérieurs [2] permettent de déduire, au vu du polarogramme et du spectre ultraviolet (après alcalinisation à pH 12,3) de la solution électrolysée, que celle-ci contient $O_2NCH_2CH{=}CHCH_2NO_2$ en concentration de l'ordre de $1{,}2.10^{-3}$ M.

Les résultats obtenus avec les différentes techniques permettent de penser que le schéma primaire de réduction est le suivant :

pH > 3,7 :

$$\begin{matrix}Br\\O_2N\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CH{=}C\!<\!\!\begin{matrix}Br\\NO_2\end{matrix} + 2\,e^- \rightleftharpoons \begin{matrix}Br\\{}^-O_2N\end{matrix}\!\!>C{-}CH{=}CH{-}C\!<\!\!\begin{matrix}Br\\NO_2^-\end{matrix}$$

3,7 > pH > 0,6 :

$$\begin{matrix}Br\\O_2N\end{matrix}\!\!>C{=}CH{-}CH{=}C\!<\!\!\begin{matrix}Br\\NO_2\end{matrix} + 2\,e^- + H^+ \rightleftharpoons \begin{matrix}Br\\HO_2N\end{matrix}\!\!>C{-}CH{=}CH{-}C\!<\!\!\begin{matrix}Br\\NO_2^-\end{matrix}$$

L'obtention de $O_2NCH_2CH{=}CHCH_2NO_2$ (IX) par électrolyse s'explique par la suite de réactions [(2), (3)] :

$$(Br)\,(NO_2)\,C{=}CH{-}CH{=}C\,(Br)\,(NO_2) + 2\,e^- + H^+$$
$$\rightleftharpoons (Br)\,({=}NO_2H)\,C{-}CH{=}CH{-}C({=}NO_2^-)\,(Br)$$
$$\downarrow H^+$$
$$(IX) \leftarrow HO_2N{=}CHCH{=}CHCH{=}NO_2H \xleftarrow[2\,H^+]{4\,e^-} (Br)\,(NO_2)\,CHCH{=}CHCH\,(Br)\,(NO_2)$$

En résumé, (II) est réduit électrochimiquement d'une façon tout à fait différente des dérivés bromonitrés α-éthyléniques étudiés jusqu'à présent.

3. Le mécanisme de réduction des dérivés du type $\underset{O_2N}{R{-}C}{=}\underset{NO_2}{C{-}R}$ [1]

est voisin de celui des α-dicétones; le *p*-diacétyl-benzène étant réduit électrochimiquement selon le schéma ([4]) :

$$CH_3-CO-C_6H_4-CO-CH_3 + 2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons CH_3C(OH)=C_6H_4=C(OH)CH_3$$

nous avons étudié le comportement de (III) afin de voir si l'on observait un mécanisme analogue, soit :

$$O_2NCH=CH-C_6H_4-CH=CHNO_2 + 2e^- \not\rightleftharpoons {}^-O_2N=CH-CH=C_6H_4=CH-CH=NO_2^-$$

En réalité, les polarogrammes de (III) sont identiques à ceux du β-nitrostyrène (en concentration double) et le nombre d'électrons par molécule consommé dans les électrolyses en solutions diluées au niveau du premier palier (pH 1) est voisin de 8. Le mécanisme envisagé plus haut n'a donc pas lieu : (III) se comporte simplement comme $C_6H_5CH=CHNO_2$.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

([1]) J. Armand et O. Convert, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1971, p. 351.
([2]) O. Convert, P. Bassinet, J. Pinson et J. Armand, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1602.
([3]) J. Armand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 543.
([4]) Yu. Kargin, O. Manousek et P. Zuman, *J. Electroanal. Chem.*, 12, 1966, p. 443.

Laboratoire de Chimie IV,
Laboratoire de Chimie organique structurale,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des éthers cyclopropaniques.*

Note (*) de M. **Jean-Pierre Galy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du brome, de l'acide bromhydrique, des acides organiques et des dérivés organométalliques sur le butoxycyclopropane ainsi que son hydrolyse en milieu acide et basique ont été étudiées mettant à la fois en évidence la grande stabilité des éthers cyclopropaniques et permettant de confirmer l'existence d'une certaine insaturation du cycle.

Les dérivés cyclopropaniques et le cyclopropane lui-même ont été très étudiés et certains d'entre eux sont aujourd'hui bien connus. Les propriétés chimiques du cyclopropane en particulier ont fait l'objet de nombreux travaux et, pour certains auteurs, sa réactivité a pu être comparée à celle d'un composé éthylénique. La similitude la plus frappante est la facilité d'addition du brome, réaction particulièrement caractéristique de la double liaison. Ce caractère a d'ailleurs été confirmé par l'étude des composés de type vinylcyclopropane, considérés comme conjugués, mais qui ne constituent qu'une famille parmi d'autres des dérivés du cyclopropane.

Un assez grand nombre de dérivés du cyclopropane ont été préparés et certains d'entre eux ont même fait l'objet de diverses études physico-chimiques. L'existence de ce caractère d'insaturation suscite un certain désaccord entre auteurs [([1]) à ([11])] car certains d'entre eux vont même jusqu'à considérer le cycle comme un groupement alcoyle identique au groupement isopropyle par exemple ([12]).

Le problème du caractère éthylénique étant très controversé, il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence que pourrait avoir l'introduction d'un groupement alcoxy sur le cycle cyclopropanique. Cette influence devrait être assez importante puisque le simple passage du cyclopropane au méthylcyclopropane suffit pour faire évoluer l'hybridation du carbone substitué qui, de sp_5, devient sp_4 ([13]).

Cette différence d'hybridation entraîne une évolution dans le pourcentage de caractère *s* de la liaison C—C cyclopropanique, donc une variation de l'éventuel caractère éthylénique du cycle.

Nous avons étudié l'action du brome, de l'acide bromhydrique, de l'eau en milieu acide et basique, des acides organiques et des dérivés organométalliques sur le butoxycyclopropane.

Action du brome. — L'addition du brome en milieu tétrachlorure de carbone est très lente. On obtient le butoxy-1 dibromo-1.3 propane avec un rendement de 66 % en dérivé brut. Ce dernier est instable et s'abîme facilement :

$\acute{E}_{0,05}$ 68°C; n_D^{24} 1,5070.

Analyse : $C_7H_{14}OBr_2$, calculé %, C 30,68; H 5,15; Br 58,33; trouvé %, C 31,01; H 5,76; Br 57,94.

Spectre infrarouge : 2 950, 1160 et 1110 cm^{-1}.

Spectre RMN : 6 (1 H, tr), 3,7 et 3,55 (4 H, m et tr); 2,7 (2 H, m); 1,5 (4 H, m); 1 (3 H, m).

Action de l'acide bromhydrique. — On fait passer un courant d'acide bromhydrique sec dans l'éther cyclopropanique; la température s'élève et on doit refroidir le mélange réactionnel. Par distillation, on isole le bromo-1 butoxy-1 propane, qui s'abîme même conservé au réfrigérateur :

$É_{20}$ 70-72°C; n_D^{25} 1,4474.

Spectre infrarouge : 2 950, 1150 et 1100 cm^{-1}.

Spectre RMN : 5,7 (1 H, m), 3,55 (2 H, tr), 2 (2 H, qu), 1,45 (4 H, m), 1 (6 H, m).

Hydrolyse. — On vérifie par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie infrarouge que, même laissé plusieurs jours à reflux avec une solution aqueuse de soude, le butoxycyclopropane n'est pas attaqué.

Par contre, avec une solution d'acide sulfurique, la chromatographie permet de suivre l'évolution de la réaction. L'éther se coupe et on observe la formation de propionaldéhyde et de butanol. Cependant, la réaction est lente et, même après plusieurs jours, l'éther cyclopropanique n'a pas complètement disparu.

Cette coupure en milieu acide peut s'expliquer par l'attaque préliminaire du proton sur le cycle et la formation d'un hémiacétal instable qui se réarrange ensuite :

$$\triangleright\!-OC_4H_9 \;(H^+) \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{+}{\underset{H}{C}}-OC_4H_9 \quad \xleftarrow{} OH_2\ (Br^-)\ (NH_2\text{-}NHA_r)$$

$$\downarrow$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\|}{\overset{}{C}}(=O)-H + C_4H_9OH \longleftarrow CH_3-CH_2-CH\begin{matrix} OC_4H_9 \\ OH \end{matrix}$$

Action de la dinitro-2.4 phénylhydrazone. — La réaction d'hydrolyse acide permet de comprendre la manière dont les éthers cyclopropaniques, sous l'action du réactif de Brady, conduisent à des dinitro-2.4 phénylhydrazones.

Le point de fusion des dérivés obtenus pour plusieurs éthers est le même, 150°C, que celui de la dinitro-2.4 phénylhydrazone préparée à partir du propionaldéhyde.

A côté de ces réactions de coupure du cycle qui sont lentes et difficiles, on doit signaler que l'acide acétique, l'acide butyrique, le bromure d'éthylmagnésium dans l'éther et dans le toluène, le butyllithium dans l'éther, sont sans action sur le butoxycyclopropane.

L'étude de ces réactions permet de mettre en évidence un certain degré d'insaturation du cycle et en même temps une remarquable stabilité de ces éthers cyclopropaniques.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 179.
(2) C. A. Coulson et W. E. Moffitt, *Phil. Mag.*, 40, 1949, p. 1.
(3) J. P. Friend et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 577.
(4) R. G. Pews et N. D. Ojha, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5769.
(5) R. W. Crowes et J. C. Devins, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 413.
(6) M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 5244.
(7) M. T. Rogers et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 843.
(8) J. D. Roberts et V. C. Chambers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5030.
(9) R. H. Eastmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4115.
(10) R. H. Eastmann et S. F. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6642.
(11) R. Fuchs et J. J. Bloomfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3158.
(12) S. Nishida, I. Moritani et T. Sato, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6885.
(13) M. Randic, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 5621.

Laboratoire
de Chimie organique physique,
Université de Provence,
traverse de la Barasse,
13013 *Marseille,*
Bouches-du-Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des pyridynes III : réaction du butyllithium sur des dérivés halogénés de la pyridine.* Note (*) de MM. **Francis Marsais**, **Marc Mallet**, **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction du butyllithium sur différentes halogénopyridines nous a permis d'étudier la formation des dérivés lithiés correspondants; nous les avons fait réagir sur quelques réactifs électrophiles. Certains lithiens nous ont permis d'accéder à la pyridyne-3.4.

Notre étude a porté initialement sur l'action du butyllithium sur la fluoro-3 pyridine **1**. On laisse les lithiens se former 1 h à — 40°C avant d'introduire le réactif électrophile : pentanone-3, brome ou diméthylformamide.

— L'action de la pentanone-3 conduit à un mélange d'(éthyl-1 hydroxy-1 propyl)-2 fluoro-3 pyridine **3** et d'(éthyl-1 hydroxy-1 propyl)-4 fluoro-3 pyridine **2** :

1) But Li
2) pentanone
3) H_2O

C_2H_5 | C_2H_5-C-OH F N

F N C C_2H_5 OH C_2H_5

1 **2** **3**

2. É$_4$ 90°C. Analyse : $C_{10}H_{14}FNO$ (183,230); calculé %, C 65,54; H 7,70; N 7,64; trouvé %, C 65,6; H 7,6; N 7,5. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_{2-6} : 8,38; H_5 : 7,62; H_{OH} : 2,95; H_{CH_2} : 1,95; H_{CH_3} : 0,78.

3. É$_4$ 70°C. Analyse : $C_{10}H_{14}FNO$ (183,230); calculé %, C 65,54; H 7,70; N 7,64; trouvé %, C 65,7; H 7,9; N 7,8. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_4 : 7,45; H_5 : 7,30; H_6 : 8,35; H_{OH} : 5,52; H_{CH_2} : 1,95; H_{CH_3} : 0,66.

La nature du solvant [diéthyléther, tétrahydrofuranne (THF)] et la présence ou non de tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) influencent l'orientation de l'attaque et le rendement des produits :

TABLEAU

Solvant	Éther	Éther + TMEDA	THF	THF + TMEDA
Rdt de **2** (%)	15	10	30	50
Rdt de **3** (%)	25	65	10	0

— Par addition de brome, nous obtenons un mélange de bromo-2 fluoro-3 pyridine **4** et de fluoro-3 bromo-4 pyridine **5** (1).

4. $\acute{E}_{20}$ 62°C. Analyse : C_5H_3BrFN (176,003); calculé %, C 34,10; H 1,70; N 7,95, trouvé %, C 34,2; H 1,8; N 8,0. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_4 : 7,45; H_5 : 7,25; H_6 : 8,20.

Dans le THF nous obtenons 20 % de **5** pour 5 % de **4** et dans le mélange diéthyléther + TMEDA, 8 % de **5** pour 25 % de **4**.

— Avec le diméthylformamide (DMF) on obtient dans le THF 50 % de fluoro-3 formyl-4 pyridine **6** et 10 % de butyl-2 fluoro-3 pyridine **7**. Dans le diéthyléther on obtient 10 % de butyl-2 fluoro-3 formyl-5 pyridine **8** et 15 % de **7**.

6. $\acute{E}_{25}$ 70 °C. Analyse : C_6H_4FNO (125, 106); calculé %, C 57,61; H 3,22; N 11,19; trouvé %, C 57,4; H 3,3; N 11,0. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_{2-6} : 8,70; H_5 : 7,70; H_{CHO} : 10,50.

7. $\acute{E}_{16}$ 70°C. Analyse : $C_9H_{12}FN$ (153,203); calculé %, C 70,55; H 7,89; N 9,14; trouvé %, C 69,8; H 7,9; N 9,3. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_{4-5} : 7,2; H_6 : 8,36; H_{CH_2} : 2,86 et 1,50; H_{CH_3} : 0,92.

8. E_4 96°C. Analyse : $C_{10}H_{12}FNO$ (181,214); calculé %, C 66,28; H 6,67; N 7,73; trouvé %, C 66,5; H 6,6; N 7,8. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_4 : 7,87; H_6 : 8,79; H_{CHO} : 10,08; H_{CH_2} : 2,95 et 1,60; H_{CH_3} : 0,95.

F, N, Br — **4**; CHO, F, N — **6**; F, N, C_4H_9 — **7**; OHC, F, N, C_4H_9 — **8**

Le réchauffement du milieu réactionnel contenant le lithien de la fluoro-3 pyridine **1** conduit à la formation de pyridyne-3.4 et de butyl-2 fluoro-3 pyridine **7**. La pyridyne-3.4 est capturée par réaction de Diels-Alder avec le furanne, ce qui permet d'isoler l'endoxy-5.8 dihydro-5.8 isoquinoléine **9** (2).

N, O — **9**

Solvant	THF	Éther	Éther + TMEDA
Rdt de **9** (%)..........	15	20	15
Rdt de **7** (%)..........	0	20	10

Par la suite, nous avons réussi à former les lithiens d'autres halogénopyridines dans des conditions analogues : nous les avons fait réagir avec une cétone. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

1) But Li/THF
2) R—C(=O)—R
3) H_2O

A	B	C	D		A′	B′	C′	D′	R %
F	H	H	H	(3)	F	CEt_2OH	H	H	25
H	H	F	H	**10**	H	CEt_2OH	F	H	65
Cl	F	H	H	**11**	Cl	F	CMe_2OH	H	70
H	F	Cl	H	**12**	CEt_2OH	F	Cl	H	40
H	F	Br	H	**2**	H	F	CEt_2OH	H	65
Cl	H	H	H	**13**	Cl	H	H	CEt_2OH	10
H	Cl	H	H	**14**	H	Cl	CEt_2OH	H	35
				15	CEt_2OH	Cl	H	H	15
H	H	Cl	H	**16**	H	CEt_2OH	Cl	H	60

Dans le cas des trois monochloropyridines, nous obtenons concurremment dans le THF les dérivés butylés suivants :

Butyl-6 chloro-2 pyridine **17**;
Butyl-2 chloro-3 pyridine **18**;
Butyl-2 chloro-4 pyridine **19**.

Les caractéristiques des produits (**10** à **19**) sont :

10. É$_4$ 100°C. Analyse : $C_{10}H_{14}FNO$ (183,230); calculé %, C 65,54; H 7,70; N 7,64; trouvé %, C 65,4; H 7,9; N 7,6. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_2 : 8,86; H_5 : 6,96; H_6 : 8,47; H_{OH} : 3,98; H_{CH_2} : 1,95; H_{CH_3} : 0,79.

11. É$_4$ 93°C. Analyse : C_8H_9ClFNO (189,625); calculé %, C 50,67; H 4,78; N 7,39; trouvé %, C 50,5; H 5,2; N 7,5. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_5 : 7,57; H_6 : 8,13; H_{OH} : 2,90; H_{CH_3} : 1,65.

12. Analyse : $C_{10}H_{13}ClFNO$ (217,779); calculé %, C 55,18; H 6,02; N 6,44; trouvé %, C 55,3; H 6,0; N 6,5. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_5 : 7,34; H_6 : 8,25; H_{OH} : 5,30; H_{CH_2} : 1,95; H_{CH_3} : 0,68.

13. Analyse : $C_{10}H_{14}ClNO$ (199,687); calculé %, C 60,13; H 7,06; N 7,01; trouvé %, C 59,9; H 7,2; N 7,0. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_{3-5} : 7,2; H_4 : 7,7; H_{OH} : 4,5; H_{CH_2} : 1,8; H_{CH_3} : 0,7.

14. Analyse : $C_{10}H_{14}ClNO$ (199,687); calculé %, C 60,13; H 7,06; N 7,02; trouvé %, C 60,7; H 7,2; N 6,9. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_2 : 8,50; H_5 : 7,75; H_6 : 8,45; H_{CH_2} : 1,95; H_{CH_3} : 0,70; H_{OH} : 2,75.

15. Analyse : $C_{10}H_{14}ClNO$ (199,687); calculé %, C 60,13; H 7,06; N 7,02; trouvé %, C 60,6; H 7,2; N 7,0. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_4 : 7,70; H_5 : 7,20; H_6 : 8,50; H_{OH} : 6,0; H_{CH_2} : 2,05; H_{CH_3} : 0,65.

16. Analyse : $C_{10}H_{14}ClNO$ (199,687); calculé %, C 60,13; H 7,06; N 7,02; trouvé %, C 60,1; H 7,2; N 7,0. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_2 : 9,05; H_5 : 7,3; H_6 : 8,4; H_{OH} : 3,7; H_{CH_2} : 2,1; H_{CH_3} : 0,75.

17. Analyse : $C_9H_{12}ClN$ (169,660); calculé %, C 63,73; H 7,13; N 8,25; trouvé %, C 63,5; H 7,0; N 8,3. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_{3-5} : 6,9; H_4 : 7,5; H_{CH_2} : 2,7 et 1,5; H_{CH_3} : 0,9.

18. Analyse : $C_9H_{12}ClN$ (169,660); calculé %, C 63,73; H 7,13; N 8,25; trouvé %, C 63,6; H 7,0; N 8,4. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_4 : 7,6; H_5 : 7,05; H_6 : 8,45; H_{CH_2} : 2,9 et 1,6; H_{CH_3} : 1,0.

19. Analyse : $C_9H_{12}ClN$ (169,660); calculé %, C 63,73; H 7,13; N 8,25; trouvé %, C 63,6; H 7,3; N 8,3. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_3 : 7,15; H_5 : 7,1; H_6 : 8,4; H_{CH_2} : 2,7 et 1,5; H_{CH_3} : 0,9.

Par ailleurs, les dérivés lithiés de la chloro-2 fluoro-3 pyridine et de la fluoro-3 bromo-4 pyridine nous ont permis d'accéder aux pyridynes-3.4 correspondantes. Par réaction de Diels-Alder avec le furanne, elles donnent respectivement les adduits suivants :

— la chloro-1 endoxy-5.8 dihydro-5.8 isoquinoléine **20** (R = 15 %) : $É_4$ 110°C. Analyse : C_9H_6ClNO (179,612); calculé %, C 60,18; H 3,37; N 7,80; trouvé %, C 60,0; H 3,6; N 7,8. Spectre de RMN ($\delta.10^{-6}$/TMS dans $CDCl_3$); H_3 : 8,08; H_4 : 7,18; H_{5-8} : 5,82; H_{6-7} : 7,08;

— l'endoxy-5.8 dihydro-5.8 isoquinoléine **9** (R = 20 %).



Ce travail nous a permis de mettre en évidence une réaction nouvelle d'attaque du butyllithium sur des halogénopyridines. Il semble que les fluoropyridines se comportent comme le fluorobenzène vis-à-vis du butyllithium. Au point de vue de la synthèse nous pouvons ainsi accéder directement à des dérivés intéressants des halogénopyridines.

Nous continuons l'étude des dérivés lithiés de la pyridine. Il est à noter que nous avons formé dans le THF le dérivé lithié en 2 de l'éthoxy-3 pyridine. Par addition d'eau lourde il se transforme en deutério-2 éthoxy-3 pyridine **21**.

Nous étudions des réactions analogues avec d'autres hétérocycles halogénés.

(*) Séance du 6 novembre 1972.

(1) MIESIECZNICK, *Rocz. Chem.*, 38, (8), 1964, p. 777.
(2) KAUFFMANN et BOETTCHER, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 65.
(3) MALLET, MARSAIS, QUÉGUINER et PASTOUR, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1439.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétols-réactions de cyclisation. Déshydratation de cétols cyclaniques secondaires insaturés.* Note (*) de MM. **Yves Bahurel** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Henri Normant.

La cyclodéshydratation avec le carbodicyclohexyldiimide d'un cétol secondaire cyclanique insaturé *cis* **1** permet de préparer, après pyrolyse de la cétone spirannique **2**, la diénone **3** de configuration *cis* selon un réarrangement sigmatropique [1, 5].

La cyclodéshydratation thermique ou acidocatalysée des ε-cétols primaires insaturés *cis* permet de préparer les cétones vinylcyclopropaniques de configuration *cis* ([1]). Cette carbocyclisation est utilisée pour la synthèse de cétones spiranniques insaturées **2** à partir des cétols cyclaniques secondaires de type **1**. Les cétones **2** conduisent par chauffage, à une épimérisation et à un réarrangement sigmatropique [1, 5] pour donner les (*cis*-pentène-2 yl)-2 cyclohexène-2 ones **3**.

O OH DOC $-H_2O$ O Δ [1,5] O

1 **2** **3**

Le cétol **1** a été préparé par addition du bromure de propargyle sur l'énamine de la cyclohexanone, puis après protection du groupe carbonyle sous forme de dioxolanne, par condensation de l'éthanal sur la triple liaison et semi-hydrogénation de l'alcool secondaire α-acétylénique obtenu.

Le chauffage à reflux dans l'éther du cétol **1** *cis* en présence de carbodicyclohexyl diimide selon le procédé décrit par Rouessac ([2]) pour les γ-cétols, conduit au (propényl-1)-1 spiro-2.5 octanone-4 **2** dont la structure *cis* est précisée par RMN (CCl_4; $\delta = 0{,}65.10^{-6}$: proton cyclopropanique en *trans* du groupe propényle, J = 11 Hz; $\delta = 1{,}00.10^{-6}$: protons du cycle et proton cyclopropanique en *cis* du groupe propényle, $J_{gem} = 7{,}5$ Hz; $\delta = 1{,}63.10^{-6}$, *d*, $C\underline{H}_3$; 2 protons éthyléniques à $\delta = 4{,}90$ et $5{,}55.10^{-6}$).

La pyrolyse de **2** vers 240°C pendant 30 mn provoque une transposition quantitative en **3**. La diénone **3** est caractérisée en infrarouge par une bande carbonyle conjuguée ($\nu_{C=O} = 1680$ cm^{-1}) et les bandes éthyléniques *cis* ($\nu_{C=C} = 1640$ cm^{-1} et $\gamma_{C-H} = 710$ cm^{-1}). Le spectre ultraviolet ($\lambda_{max} = 225$ nm; $\varepsilon = 7\,640$; cyclohexane) et la RMN (CCl_4, 2 protons allyliques en doublet vers $2{,}88.10^{-6}$, J = 5 Hz et 3 protons éthyléniques à $\delta = 5{,}38.10^{-6}$, dont 1 proton en singulet à $\delta = 6{,}66.10^{-6}$) confirment la structure proposée.

Le schéma global de synthèse de **3** à partir de la cyclohexanone est donc le suivant :

Cette voie d'accès à des diénones **3** *cis* interprétée par l'épimérisation de **2** doit pouvoir être appliquée à des cétols secondaires substitués au niveau de cycles d'ordre 6 ou 5. Des essais sont en cours pour la synthèse de diénones naturelles *cis* telles que la jasmone.

(*) Séance du 13 novembre 1972.

(1) Y. Bahurel, F. Collonges, A. Menet, F. Pautet, A. Poncet et G. Descotes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2209.

(2) C. Alexandre et F. Rouessac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1837.

Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique II,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne,*
Rhône.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la cinétique d'hydrolyse de bases de Schiff et de sels d'immonium dérivés d'amines ou d'aldéhydes métallocéniques.* Note (*) de MM. **Abderrezzak Mesli** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Henri Normant.

La morphologie des courbes d'hydrolyse de certaines bases de Schiff métallocéniques apparaît singulière. Les anomalies observées traduisent les incidences des propriétés spécifiques des dérivés métallocéniques sur le mécanisme réactionnel.

La variation de la vitesse d'hydrolyse d'une base de Schiff, S, en fonction du pH, conduit à distinguer essentiellement cinq zones que nous désignerons par B, P, A, P′ et B′. Elles se différencient par les entités qui interviennent dans l'étape déterminante, soit, respectivement : $OH^{\ominus} + S$; $OH^{\ominus} + SH^{\oplus}$; $OH^{\ominus} + SH^{\oplus}$ et $H_2O + SH^{\oplus}$; $H_2O + SH^{\oplus}$ et la forme zwitterion de la carbinolamine. Mais, à notre connaissance, et malgré la grande diversité des structures étudiées, l'ensemble des accidents n'a jamais pu être observé sur un même composé.

L'étude systématique de la série métallocénique nous a permis de trouver cette structure idéale. Cette même série autorise par ailleurs l'étude facile des sels d'α-ferrocénylimmonium récemment isolés [1]. Or le comportement des sels d'immonium constitue un critère structural essentiel pour décider entre les deux mécanismes cinétiquement indiscernables susceptibles d'opérer dans la zone P ($OH^{\ominus} + SH^{\oplus}$ ou $H_2O + S$).

Le graphique donne les courbes $\log k_{obs} = f(\text{pH})$ pour les composés :

$FcCH{=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2,\ PF_6^{\ominus}$ (**1**); $FcC(C_6H_5){=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2,\ PF_6^{\ominus}$ (**2**);

$FcCH{=}NC_6H_5$ (**3** *a*); $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$ (**3** *b*);

FcCH=N—α—naphtyl (**4** *a*); C_6H_5CH=N—α—naphtyl (**4** *b*);

α-thiényl CH=NFc (**5** *a*) et α-thiényl $CH{=}NC_6H_5$ (**5** *b*).

Les mesures cinétiques ont été faites par dosage polarographique [2]. Les sels d'immonium présentent une prévague. Dans ce cas, le dosage est fait sur la seconde vague.

Bases métallocéniques. — Le contraste entre le comportement des bases métallocéniques **3** *a* et **4** *a* et leurs analogues benzéniques porte sur

deux caractéristiques : le palier de la zone P est décalé vers les vitesses élevées pour les dérivés métallocéniques; il est élargi et la zone B apparaît inaccessible.

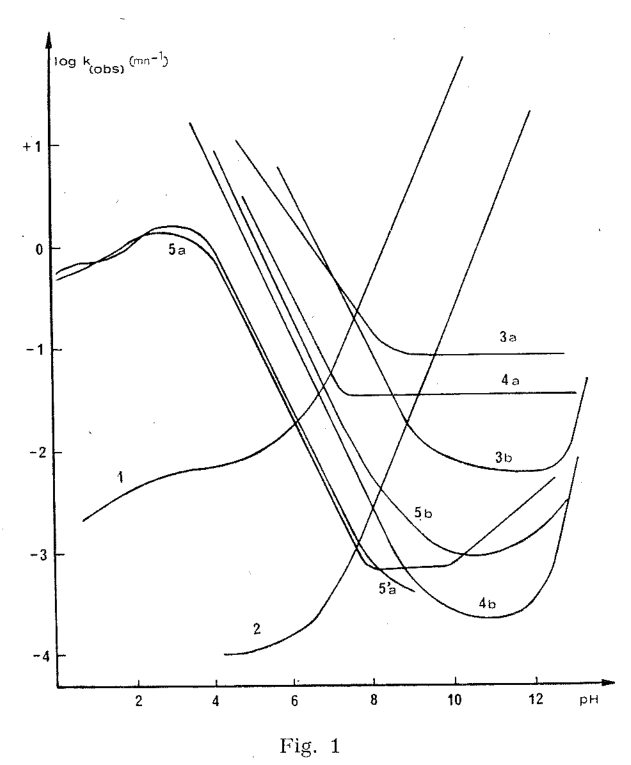


Fig. 1

Globalement, la première caractéristique s'interprète normalement. On sait en effet que le radical ferrocényle a un effet donneur et on doit s'attendre à trouver la courbe de la base $FcCH{=}NC_6H_5$ dans la même zone que celle trouvée antérieurement pour le composé p-$CH_3OC_6H_4CH{=}NC_6H_5$ ([3]).

La deuxième caractéristique signifie que la catalyse basique d'hydrolyse de la base libre ne peut opérer dans la zone des pH accessibles. Nous suggérons que cette impossibilité est liée aux propriétés de l' « alcool amidure » intermédiaire (II). Cette entité est en effet du type $\mathrm{Fc}\underset{\displaystyle A}{\underset{|}{\mathrm{C}}}\mathrm{HOH}$ qui présente une labilité exceptionnelle du groupe OH.

L'équilibre (I) ⇌ (II) doit donc être très déplacé vers la gauche :

$$OH^{\ominus} \rightarrow \begin{matrix} Fc \\ H \end{matrix}\!\!>C{=}NR \rightleftharpoons \left[\overset{\delta^-}{HO} \cdots \underset{H}{\overset{Fc}{C}} \cdots \overset{\delta^-}{NR} \right] \underset{(I)}{} \leftrightarrows HO\text{-}\underset{H}{\overset{Fc}{C}}\text{-}\overset{\ominus}{N}R \underset{(II)}{} \rightleftharpoons \text{Produits}$$

La morphologie de la courbe relative à la base **5** *a* apparaît remarquable. Cette courbe présente l'ensemble des accidents attendus. Sa caractéristique la plus intéressante est l'existence d'un maximum vers pH 3,1.

Pour connaître l'origine de ce maximum nous avons déterminé, le pK de la base FcN=CH α-thiényl en utilisant un dosage spectroscopique à divers pH sur la bande 330 nm avec extrapolation à l'instant zéro pour tenir compte du phénomène cinétique. On trouve $pK_A \simeq 3,20$. Nous avons d'autre part confirmé les données cinétiques obtenues par polarographie par des mesures spectroscopiques dans la zone comprise entre pH 0 et 8. Il apparaît que le pK_A se situe *près du maximum* et *non au point d'inflexion* de la courbe. Il faut donc admettre que cet accident ne traduit pas la vitesse limite du mécanisme $OH_2 + SH^{\oplus}$ mais correspond à un changement du mécanisme déterminant. Nous proposons l'interprétation suivante : pour pH $\simeq$ 4, le mécanisme déterminant est l'étape I, mais en dessous de pH 4, c'est la décomposition de la forme zwitterion du carbinolamine qui règle la vitesse (étape III).

$$\mathrm{Fc\overset{\oplus}{N}H{=}CHR} \underset{(I)}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Fc\overset{\oplus}{N}H_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HR} \underset{(II)}{\overset{-H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Fc\overset{\oplus}{N}H_2\underset{\displaystyle O^{\ominus}}{\underset{|}{C}}HR} \underset{(III)}{\rightarrow} \mathrm{FcNH_2 + RCHO}$$

Cette interprétation est cohérente avec les propriétés spécifiques des dérivés ferrocéniques. L'étape (III) exige en effet un déplacement du doublet de la liaison N—C vers l'azote porté en α du groupe ferrocényle, qui opère à rebours du sens privilégié habituel observé dans cette série.

Toutefois on devrait normalement, dans cette hypothèse, attendre, en dessous de pH 2, une variation plus importante de log k [1]. On ne peut donc exclure la possibilité de réactions parasites dans cette zone.

Sels d'α-ferrocénylimmonium. — Les courbes d'hydrolyse relatives à ces sels contrastent singulièrement avec celles des bases de Schiff. La différence de morphologie tient au fait que le groupe méthyle porté par l'azote des sels d'immonium est non dissociable : la zone caractéristique de l'équilibre de dissociation disparaît.

Le calcul des constantes k_1 (pour la réaction $\overset{\oplus}{S}R + OH^{\ominus}$) et k_{H_2O} (pour la réaction $\overset{\oplus}{S}R + H_2O$) donne :

	k_1 ($M^{-1}.mn^{-1}$)	k_{H_2O} ($M^{-1}.mn^{-1}$)
$FcCH{=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$	$27,6.10^{-5}$	$5,5.10^{-3}$
$FcC(C_6H_5){=}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$	$0,17.10^{-5}$	$0,1.10^{-3}$

Le contraste signalé entre les bases et les sels d'immonium montre finalement que, pour les bases de Schiff dérivées des métallocènes, le mécanisme d'hydrolyse dans la zone P est une attaque de $OH^{\ominus}$ sur l'acide conjugué et non une attaque de l'eau sur la base libre.

(*) Séance du 20 novembre 1972.

(1) P. DIXNEUF, *Thèse*, Université de Rennes; n° d'ordre 139, 1971.

(2) A. MESLI, J.-P. MONTHEARD et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1233.

(3) A. MESLI et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 838.

(4) A. BRUYLANTS, Communication privée.

A. M. : *Département de Chimie, Faculté des Sciences, Alger, Algérie;*

J. T. : *Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, boulevard Gabriel,* 21000 *Dijon, Côte-d'Or.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés des composés gem-di (N-aminés) : nouvelle méthode de synthèse d'α, α-di (N-acylamino) toluènes, d'ω, ω-di (N-acétylamino) acétophénones, et d'ω, ω-di (N-acétylamino) acétyl-2 thiofène*. Note (*) de MM. **Yves Le Floc'h, Auguste Brault** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Henri Normant.

Des composés gem-di (N-acylaminés) du type ArCH $(NHCOR)_2$ (avec R : CH_3 ou C_6H_5), et du type R'COCH $(NHCOCH_3)_2$ (avec R' : aryl ou thiényl-2) sont obtenus en traitant par l'acétamide ou le benzamide, en présence d'acide sulfurique concentré, les composés gem-dimorpholinés correspondants.

Les composés gem-dimorpholinés ont été utilisés dans de nombreuses synthèses de réalisation aisée, en tant qu'aldéhydes potentiels [1]. Nous examinons présentement leur comportement vis-à-vis des amides.

La réaction d'un amide sur un aldéhyde est un équilibre cinétique que l'on peut déplacer, par exemple en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation :

$$RCHO + 2\,NH_2COR' \rightleftharpoons RCH(NHCOR')_2 + H_2O.$$

De nombreuses méthodes de préparation de bis-amides sont exposées dans la littérature. Elles consistent en général à chauffer le mélange d'amide et d'aldéhyde, avec ou sans solvant, en présence ou non de catalyseur.

Citons parmi les méthodes récentes :

— G. J. Stefanovic, J. Bojanovic et V. Vandjel [2] condensent les aldéhydes avec les amides en présence d'anhydride acétique. Ces auteurs affirment obtenir avec de meilleurs rendements des bis-amides plus purs qu'en utilisant les méthodes antérieures.

— M. C. Paulson et J. M. Mersereau [3] font chauffer à reflux une solution benzénique d'amide et d'aldéhyde. Cette opération est effectuée dans un ballon surmonté d'un extracteur Soxhlet dont la cartouche contient du sulfate de magnésium anhydre.

— Plus récemment, N. Yanaihara et M. Saito [4] ont préparé des N, N'-alkylidènes bis-acétamides en chauffant le mélange d'aldéhyde et d'acétamide en présence d'acide perchlorique à 60 %.

Notre méthode consiste à condenser directement des amides sur des composés gem-dimorpholinés, en présence d'acide sulfurique concentré. La réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$R''\text{—}CH(Nm)_2 + 2\,NH_2CO\text{—}R \xrightarrow{H_2SO_4} R''\text{—}CH(NHCO\text{—}R)_2 + SO_4^{=}(H_2Nm)_2,$$

avec

$$\text{—Nm} : \text{—N}\begin{matrix} CH_2\text{—}CH_2 \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{matrix}O; \qquad R : \text{—}CH_3 \text{ ou } \text{—}C_6H_5$$

$$\text{—}R'' : X\text{—}C_6H_4\text{—} \text{ ou } R'\text{—CO—}; \qquad R' : \text{aryl- ou thiényl-2}$$

Le mélange hétérogène de composé dimorpholiné et d'amide est recouvert d'une petite quantité de benzène, puis on ajoute lentement de l'acide sulfurique concentré sous bonne agitation. En fin d'addition, le mélange est chauffé à la température de reflux du benzène pendant 1 h environ. Au bout de ce temps, le gem-di (N-amide) a précipité au sein du milieu réactionnel. Après refroidissement, le mélange est versé avec précaution dans un bécher contenant une solution de soude glacée environ normale. Le composé gem-di (N-acylaminé) est séparé par filtration et abondamment lavé à l'eau d'abord, à l'acétone ensuite, et, enfin, à l'éther. Ce type de composé est très peu soluble dans les solvants organiques usuels. On peut cependant le dissoudre dans du diméthylformamide bouillant et en recristalliser de petites quantités pour l'analyse et la spectroscopie à partir de solutions dans l'éthanol bouillant. Le solvant utilisé pour la RMN est l'acide trifluoroacétique.

Le tableau I donne les quantités de réactifs, de solvant et de catalyseur mises en réaction selon la série étudiée :

TABLEAU I

R″CH (NHCOR)$_2$

R″	R	Composé dimorpholiné	Amide	Benzène (ml)	H_2SO_4 98 % (g)
X—C_6H_4—.......	CH_3	M/20	4 M/10	100	10
X—C_6H_4—.......	C_6H_5	M/20	3 M/20	50	10
R′—CO—.........	CH_3	M/20	4 M/10	30	30

Les points de fusion des gem-di (N-acylamines) ont été déterminés par observation au microscope à platine chauffante. Tous les composés préparés ont fourni des résultats analytiques et spectroscopiques conformes à la formule moléculaire prévue.

TABLEAU II

X—⟨○⟩—CH (NHCOR)$_2$

R	X	F (°C) Trouvé	F (°C) Littérature	Rdt (%) Trouvé	Rdt (%) Littérature
CH_3......	H	252	245 (2) / 239,5 (3)	82,5	70,5 (2) / 72 (3)
CH_3......	CH_3-4	276	274 (2)	86	65,2 (3)
CH_3......	CH_3O-4	242	224 (3)	72	84,5 (3)
CH_3......	NO_2-4	278	272 (2)	98	61 (2)
CH_3......	NO_2-3	257	256 (2)	87	74 (2)
C_6H_5.....	H	235-236	217 (2)	90	43,4 (2)
C_6H_5.....	CH_3-4	246	230 (4)	73	50 (4)
C_6H_5.....	CH_3O-4	237	223-224 (4)	60	37-58 (4)
C_6H_5.....	NO_2-4	254-256	258-259 (5)	96	80,5 (5)
C_6H_5.....	NO_2-3	265-266	228-230 (5)	99	80,5 (5)

A. α, α-DI (N-ACYLAMINO) TOLUÈNES. — Dans le tableau II nous avons rassemblé les valeurs des points de fusion et des rendements des produits que nous avons préparés. Le rendement de la littérature est celui correspondant au meilleur résultat que nous ayons trouvé dans les diverses publications. Nous constatons que notre méthode apporte donc le plus souvent une amélioration sensible au résultat.

B. ω, ω-DI (N-ACÉTYLAMINO) ACÉTOPHÉNONES ET ω, ω-DI (N-ACÉTYLAMINO) ACÉTYL-2 THIOFÈNE. — Ce type de gem-di (N-acylaminé) n'est pas signalé dans la littérature chimique. Les résultats des préparations réalisées sont regroupés dans le tableau III. Alors que les spectres de RMN

TABLEAU III

X	F (°C)	Rdt (%)
X—C$_6$H$_4$—CO—CH(NHCOCH$_3$)$_2$		
H	213	88
CH_3-4	245	93
CH_3O-4	252	83
F-4	238	79
Cl-4	260	85
Br-4	254	86
NO_2-4	236-238	50
CH_3O-3	207	60
Cl-3	202	65
(thiényl-2)—COCH(NHCOCH$_3$)$_2$	262	71,6

des α, α-di (N-acylamino) toluènes sont souvent confus et mal résolus, ceux des composés α-carbonylés sont très nets et caractéristiques de la structure attendue. On y remarque, en particulier, le couplage —CH (NH— . . .)$_2$: les signaux de ces protons couplés se présentent sous la forme d'un triplet centré vers $6,6\text{-}6,9 \cdot 10^{-6}$ et d'un doublet centré vers $8,5\text{-}8,8 \cdot 10^{-6}$. La valeur de la constante de couplage est d'environ 7 Hz.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

(1) M. KERFANTO, *Thèses*, série B, n° 29, Rennes, 1962; Y. LE FLOC'H et coll., *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1718 et 270, série C, 1970, p. 436.

(2) G. J. STEFANOVIC et coll., *Bull. Soc. chim. Belgrade*, 18, 1953, p. 579.

(3) M. C. PAULSON et J. M. MERSEREAU, *Trans. Illinois State Acad. Sci.*, 47, 1955, p. 94.

(4) N. YANAIHARA et M. SAITO, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 15 (1), 1967, p. 128.

(5) K. C. PANDYA, R. K. MEHRA et coll., *Chem. Abstr.*, 33, 1939, 8589[6]; 34, 1940, 1981[1]; 37, 1943, 2725[6].

Service des Recherches de l'École Nationale Supérieure de Chimie, avenue du Général-Leclerc, 35000 *Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de spiropyrannes photochromiques en série benzodithiolique.* Note (*) de MM. **Pierre Appriou** et **Robert Guglielmetti**, présentée par M. Henri Normant.

Des spiropyrannes photochromiques en série benzodithiolique ont été préparés selon un processus en deux étapes, d'abord condensation en milieu acide de perchlorates d'alkyl (ou d'aryl)-méthyl-2 benzodithiolium-1.3 sur des aldéhydes de type salicylique, puis cyclisation spiropyrannique en milieu basique.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit la synthèse de composés spiropyranniques en série benzodithiolique **1** par condensation du benzo-4.5 thiadiazole-1.2.3 sur des thio-2 coumarines diversement substituées, mais cette méthode s'est avérée inapplicable à l'obtention de spiropyrannes possédant un groupement nitro sur la partie benzopyrannique.

1

A la même époque des auteurs russes [2] ont repris des travaux antérieurs de Soder et Wizinger [3] relatifs à la condensation du perchlorate de diméthyl-2.5 benzodithiolium-1.3 sur des aldéhydes benzoïques diversement substituées et les ont appliqués à la condensation sur ce même sel d'aldéhydes de type salicylique. Ils obtiennent ainsi les styryl-perchlorates correspondants qu'ils cyclisent par passage en milieu basique. Ils affirment obtenir ainsi les spiropyrannes correspondants et leurs attribuent des propriétés thermochromes. Nous avons repris ici ces travaux en les modifiant légèrement et en les généralisant à divers perchlorates d'alkyl (ou d'aryl)-méthyl-2 benzodithiolium-1.3 de type **2**.

2 avec R_3 = H, C_6H_5, CH_3, $pCH_3OC_6H_4$, C_2H_5, $pClC_6H_4$

La condensation s'effectue en deux temps.

Dans un premier stade dans l'acide acétique en présence d'une quantité catalytique d'acide chlorhydrique nous obtenons le perchlorate de type **3**.

3

Ce perchlorate **3** est ensuite mis en suspension dans du benzène et cyclisé par l'action d'ammoniac, de pipéridine ou de triéthylamine pour obtenir **1** (R_4 = H). Les composés ainsi synthétisés sont photochromes à des températures variant de + 25 à — 70°C.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'*o*-benzène dithiol a été obtenu selon une méthode décrite ([4]).

Les perchlorates de type **2** ont été obtenus selon la méthode décrite par Soder et Wizinger ([5]) par condensation de l'orthobenzène dithiol sur des chlorures d'acides en présence d'acide perchlorique à 55°.

TABLEAU I

R_3	F (°C)	Rdt (%)
H	145	70
CH_3	133	64
C_2H_5	106	11
C_6H_5	152	56
p-$CH_3OC_6H_4$	149	56
p-ClC_6H_4	190	34

Synthèse des perchlorates **3**. — Dans un ballon de 50 cm^3 on prépare une solution de 5.10^{-3} moles d'un des perchlorates précédents et de 5.10^{-3} moles d'un aldéhyde de type salicylique dans 5 cm^3 d'acide acétique cristallisable. On ajoute alors 0,1 cm^3 de HCl concentré.

On porte à 60-70° pendant 5 mn en agitant. Un précipité de perchlorate **3** se forme. La précipitation de ce sel est parfaite par addition de 20 cm^3 d'éther anhydre et le précipité est filtré sur büchner. On le lave ensuite plusieurs fois à l'éther. Les rendements obtenus en perchlorate **3** à partir de **2** varient entre 80 et 90 %.

TABLEAU II

Composé...	**3** *a*	**3** *b*	**3** *c*	**3** *d*	**3** *e*	**3** *f*	**3** *g*
R_3	H	CH_3	C_2H_5	C_6H_5	C_6H_5	*p*-$CH_3OC_6H_4$	*p*-ClC_6H_4
R_6	H	NO_2	NO_2	NO_2	OCH_3	OCH_3	OCH_3
R_8	H	OCH_3	OCH_3	OCH_3	NO_2	NO_2	NO_2
F (°C)	263	257	240	256	245	235	236

Synthèse des spiropyrannes. — 10^{-3} moles d'un des perchlorates précédents sont mises en suspension dans 25 cm^3 de benzène et l'on fait passer un courant d'ammoniac (ou bien on ajoute quelques gouttes de triéthylamine ou de pipéridine). On agite jusqu'à disparition du précipité. La phase benzénique prend alors une teinte rosée et un précipité de perchlorate correspondant à la base employée apparaît. On filtre la solution et le filtrat est chromatographié sur colonne de gel de silice en employant le benzène

comme éluant. Après concentration de la solution obtenue, le spiropyranne est recristallisé dans un mélange chloroforme-éthanol. Les rendements en spiropyranne à partir du composé **3** varient entre 70 et 90 % sauf pour le composé **1** *a* où il n'est que de 10 %.

TABLEAU III

Composés	F (°C)	RMN δ (10^{-6}), multiplicité, J (Hz)
1 *a* $R_3 = H$	120	$R_3 = H$: 6,28 D, 10,5 $R_4 = H$: 6,62 D, 10,5 1 massif H aromatiques de 6,80 à 7,50 (8 H)
1 *b* $R_3 = CH_3$ $R_6 = NO_2$ $R_8 = OCH_3$	228	$R_3 = CH_3$: 2,30 D, 1,5 $R_4 = H$: 6,49 Q, 1,5 $R_8 = OCH_3$: 3,80 S R_5 et $R_7 = H$: 7,62 S 1 massif H aromatiques de 7,00 à 7,50 (4 H)
1 *c* $R_3 = C_2H_5$ $R_6 = NO_2$ $R_8 = OCH_3$	212	$R_3 = \underset{(b)}{CH_2}—\underset{(a)}{CH_3}$ (*a*) 1,30 T, 7 ; (*b*) 2,67 Q_d, 7 J_{ab} $J_{b-H_4} = 1,5$ $R_4 = H$: 6,52 T, 1,5 R_5 et $R_7 = H$: 7,71 S 1 massif H aromatiques de 7,02 à 7,48 (4 H)
1 *d* $R_3 = C_6H_5$ $R_6 = NO_2$ $R_8 = OCH_3$	212	$R_4 = H$: 6,72 S $R_8 = OCH_3$: 3,78 S 1 massif H aromatiques de 7,0 à 7,82 (11 H)
1 *e* $R_3 = C_6H_5$ $R_6 = OCH_3$ $R_8 = NO_2$	202	$R_4 = H$: 6,70 S $R_8 = OCH_3$: 3,80 S 1 massif H aromatiques de 6,90 à 7,80 (11 H)
1 *f* $R_3 = p\text{-}CH_3O$ C_6H_4 $R_6 = OCH_3$ $R_8 = NO_2$	160	$R_4 = H$: 6,72 S $R_8 = OCH_3$ et OCH_3 noyau en 3 : 3,84 S (6 H) 1 massif H aromatiques de 6,80 à 7,75 (10 H)
1 *g* $R_3 = p\text{-}ClC_6H_4$ $R_6 = OCH_3$ $R_8 = NO_2$	164	$R_4 = H$: 6,65 S $R_8 = OCH_3$: 3,78 S 1 massif H aromatiques de 6,85 à 7,68 (10 H)

Les résultats de la microanalyse sont en accord avec les structures proposées. Lorsque $R_3 = H$ seul le composé spiropyrannique **1** *a* a pu être obtenu. Dans tous les autres cas étudiés (en faisant varier R_6 et R_8) l'action d'une base sur le perchlorate **3** correspondant ne nous a pas permis d'isoler le spiropyranne cherché. Des difficultés analogues ont été consta-

tées dans le cas des sels de diméthyl-2.3 benzothiazolium ([6]) dans la synthèse des spiropyrannes benzothiazoliniques correspondants.

Étude qualitative du photochromisme. — Des essais qualitatifs de photochromie ont été réalisés par irradiation ultraviolette au moyen d'une lampe « Philips » SP 500 à faisceau dirigé dans divers solvants polaires (éthanol, DMF) et apolaires (toluène, dioxanne) à température ambiante et à basse tempétature (— 70°C).

L'étude quantitative des cinétiques de décoloration thermique est actuellement en cours, mais les premières observations qualitatives nous permettent de penser que :

1° Le passage d'un substituant $R_3 = CH_3$ à $R_3 = C_6H_5$ dans une même série de composés (R_6 et R_8 identiques) stabilise de façon considérable la photomérocyanine (forme ouverte du spiropyranne); le composé **1** *b* est photochrome à — 60°C, tandis que **1** *d* est photochrome à — 20°C (solvant apolaire).

2° Dans les séries benzothiazolinique ([6]), benzosélénazolinique ([7]) ou benzoxazolinique ([8]), les meilleurs résultats photochromiques sont obtenus lorsque $R_6 = NO_2$ et $R_8 = OCH_3$. En série benzodithiolique on observe une inversion, la photomérocyanine la plus stable est obtenue lorsque $R_6 = OCH_3$ et $R_8 = NO_2$; cet effet est additif avec la stabilisation apportée par un groupement aryle en position 3, de sorte que les composés **1** *e*, **1** *f* et **1** *g* sont photochromes à température ambiante et la comparaison directe avec leurs homologues benzothiazoliniques est nettement favorable aux dérivés benzodithioliques.

(*) Séance du 27 novembre 1972.

([1]) P. Appriou et R. Guglielmetti, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 57.
([2]) L. Ye. Nivordzkhin, H. S. Loseva et V. I. Minkin, *Khimiya Geterot. Soed*, 3, 1972, p. 318.
([3]) L. Soder et R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1779.
([4]) S. Hunig et E. Fleckenstein, *Liebigs. Ann. Chem.*, 738, 1970, p. 192.
([5]) L. Soder et R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 1733.
([6]) R. Guglielmetti, *Thèse Sciences*, Université de Provence-Marseille, 1967.
([7]) R. Guglielmetti, E. Davin et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 556.
([8]) J. Rondon, R. Guglielmetti et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2581.

Laboratoire de Synthèse organique,
Université
de Bretagne occidentale,
6, avenue Le Gorgeu,
29283 Brest-Cedex,
Finistère.

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE-QUINZIÈME.

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 275

JUILLET-DÉCEMBRE 1972

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE

Pages

CHIMIE PHYSIQUE

Chimie physique

Cinétique chimique

Pages

Thermochimie

Électrochimie

Pages

Physique macromoléculaire

Chimie théorique

Chimie générale

Chimie minérale

Chimie organique

Chimie biologique

II. — AUTEURS

G

H

N

Q

W

Y

Z